ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



43. BAND HEFT 3 JUNI 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Hirosi Sobue, Heinz Kiessig und *Kurt Heß*, Das System Cellulose—Natriumhydroxid—Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 39.)

Hirosi Sobue, Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 39.)

G. v. Schulz, A. Dinglinger und *E. Husemann*, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VII. Mitteilung: Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 5. 39.)

G. Kortüm, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. II. Mitteilung: Die Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 5. 39.)

H. Dunken, Vorlesungs- und Praktikumsversuche über Grenzflächenlösungen. (Eingegangen am 24. 5 39.)

P. Günther, K. Holm, H. Strunz, Die Struktur des festen Fluorwasserstoffs. (Eingegangen am 26. 5. 39.)

H. Harms, Über die Energieverhältnisse der $OH-OH$-Bindung. (Eingegangen am 2. 6. 39.)

E. Sauter, Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydracellulose. (Eingegangen am 1. 6. 39)

E. Sauter, Zur Gitterbestimmung des Kautschuks. (Eingegangen am 2. 6. 39.)

J. Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 103: Stickstoffkörper. XIII, Carbaminsäureester. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 39)

A. W. Reitz und *J. Wagner*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 104: Stickstoffkörper. XIV. Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 39.)

K. W. F. Kohlrausch und *R. Seka*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 105: Stickstoffkörper. XV. Alkylierte Säureamide. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 39.)

L. Kahovec, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 106: Stickstoffkörper. XVI. Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (1. Mitteilung). (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 39.)

J. Teltow, Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K. (Eingegangen am 1. 6. 39.)

K. Cohen und *Harold C. Urey*, Bemerkungen zu einer Arbeit von *K. Schäfer* über die thermischen Eigenschaften von Ortho- und Para-Wasserstoff und Ortho- und Para-Deuterium. (Eingegangen am 5. 6. 39.)

K. Fredenhagen und *W. Schulze*, Die Bedeutung der partiellen molaren Größen der Theorie der Lösungen. (Eingegangen am 26. 5. 39.)



Fotograf Berndt, Berlin W 35

W. Nernst.



Ihrem Altmeister

WALTER NERNST

huldigt die physikalische Chemie

zum

fünfundsiebzigsten Geburtstage

und zugleich zum

fünfzigjährigen Jubiläum

seiner

Osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung

(Aus

lich
chen
das
meri
Ator
berü
Ursa
zur
erfo
Gesa
der
übe

lich
der
erst
wär

ein
wor
Phy
in
val
sch
alle
tre
frü
Ve
dar
för

Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen.

Von

H. Constantin Blanck.

(Aus dem Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 2. 4. 39.)

Das Schema der Valenzformeln der organischen Chemie gründet sich bekanntlich auf die Lehre von der Verkettung und der Wertigkeit der Atome. Die Stereochemie, die darüber hinaus das Prinzip der Konstanz des Tetraederwinkels und das Prinzip der freien Drehbarkeit fordert, hat schließlich alle beobachteten Isomeriefälle erklären können. Sollen nun außer über die Frage der Anordnung der Atome und Bindungen in Molekülen weitere Aussagen gemacht werden, so ist zu berücksichtigen, daß die Stereochemie keine bestimmten Annahmen über Art und Ursache des intramolekularen Zusammenhaltes macht. Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Atombindung ist jedoch die Arbeit, die zu ihrer Spaltung erforderlich ist. Da der Thermochemie im allgemeinen Beobachtungen über die Gesamtenergie von Molekülen vorliegen, so ist die Aufgabe der Thermochemie in der Zusammenwirkung mit der Lehre über den Aufbau der Materie und insbesondere über die Struktur der Moleküle zu sehen.

Das besondere Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, von einer einheitlichen Auffassung über die Valenz ausgehend, zu einer quantitativen Abgrenzung der Valenzenergien in Molekülen zu gelangen. Wir beschränken uns darauf, vorerst nur eine quantitative Behandlung der homologen Differenz der Verbrennungswärmen der Paraffine und der aliphatischen Alkohole zu geben.

Der ursprüngliche Valenzbegriff (Strichvalenz) ist jedoch für eine exakte theoretische Grundlegung zu scharf oder zu eng gefaßt worden. Wie das Erfahrungsmaterial der Komplexchemie und der Physik der realen Gase gezeigt haben[1]), äußern sich die Valenzkräfte in Molekülen, neben chemischer Absättigung durch die Hauptvalenzen, noch in der Betätigung von Restvalenzen (van der Waalssche Kräfte, Nebenvalenz, zwischenmolekulare Kräfte u. a.), die vor allem im flüssigen und festen Zustande als Kohäsion offen zutage treten. Um derartige Kohäsionseinflüsse auszuschließen, ist, wie wir früher betont haben, für molekularphysikalische Untersuchungen die Verbrennungswärme durch eventuelle Berücksichtigung der Verdampfungs- oder der Sublimationswärme immer auf den dampfförmigen Zustand zu beziehen. Die zu betrachtende Wirkung der

[1]) Siehe auch H. C. Blanck, Kieler Dissertation 1936.

(Aus

lich
chem
das
meri
Aton
berü
Ursa
zur C
erfor
Gesa
der Z
über

liche
der
erst
wär

eine
wor
Phy
in
vale
sche
alle
tret
früh
Ver
dar
förn

Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen.

Von

H. Constantin Blanck.

(Aus dem Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 2. 4. 39.)

Das Schema der Valenzformeln der organischen Chemie gründet sich bekanntlich auf die Lehre von der Verkettung und der Wertigkeit der Atome. Die Stereochemie, die darüber hinaus das Prinzip der Konstanz des Tetraederwinkels und das Prinzip der freien Drehbarkeit fordert, hat schließlich alle beobachteten Isomeriefälle erklären können. Sollen nun außer über die Frage der Anordnung der Atome und Bindungen in Molekülen weitere Aussagen gemacht werden, so ist zu berücksichtigen, daß die Stereochemie keine bestimmten Annahmen über Art und Ursache des intramolekularen Zusammenhaltes macht. Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Atombindung ist jedoch die Arbeit, die zu ihrer Spaltung erforderlich ist. Da der Thermochemie im allgemeinen Beobachtungen über die Gesamtenergie von Molekülen vorliegen, so ist die Aufgabe der Thermochemie in der Zusammenwirkung mit der Lehre über den Aufbau der Materie und insbesondere über die Struktur der Moleküle zu sehen.

Das besondere Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, von einer einheitlichen Auffassung über die Valenz ausgehend, zu einer quantitativen Abgrenzung der Valenzenergien in Molekülen zu gelangen. Wir beschränken uns darauf, vorerst nur eine quantitative Behandlung der homologen Differenz der Verbrennungswärmen der Paraffine und der aliphatischen Alkohole zu geben.

Der ursprüngliche Valenzbegriff (Strichvalenz) ist jedoch für eine exakte theoretische Grundlegung zu scharf oder zu eng gefaßt worden. Wie das Erfahrungsmaterial der Komplexchemie und der Physik der realen Gase gezeigt haben[1]), äußern sich die Valenzkräfte in Molekülen, neben chemischer Absättigung durch die Hauptvalenzen, noch in der Betätigung von Restvalenzen (van der Waalssche Kräfte, Nebenvalenz, zwischenmolekulare Kräfte u. a.), die vor allem im flüssigen und festen Zustande als Kohäsion offen zutage treten. Um derartige Kohäsionseinflüsse auszuschließen, ist, wie wir früher betont haben, für molekularphysikalische Untersuchungen die Verbrennungswärme durch eventuelle Berücksichtigung der Verdampfungs- oder der Sublimationswärme immer auf den dampfförmigen Zustand zu beziehen. Die zu betrachtende Wirkung der

[1]) Siehe auch H. C. Blanck, Kieler Dissertation 1936.

Nebenvalenzkräfte innerhalb von Molekülen äußert sich nun, wie zahlreiche thermochemische Untersuchungen seit J. THOMSEN gezeigt haben, darin, daß für die Spaltung der einzelnen Bindungsarten jeweils kein ganz konstanter Energiebetrag einzusetzen ist, der von der Natur der Verbindung ganz unabhängig ist. Dieses Nichtzutreffen der Postulates der einfachen Additivität der Verbrennungswärmen und damit der nur annähernden Konstanz der GRIMM-FAJANSschen Spaltarbeiten hat zu dem Schlusse geführt, daß jede Bindung zwischen zwei Atomen nur in erster Annäherung als vom Rest des Moleküls unabhängig zu behandeln ist. So gelingt es nur für isomere Stoffe, wie Äthylalkohol und Dimethyläther, die verschiedene Anzahl gleichartiger Bindungen enthalten, den erheblichen Energieunterschied annähernd genau wiederzugeben. Die von FAJANS wesentlich zur Erklärung der Abnahme des Energieinhalts bei Strukturisomeren eingeführte Kantenbindungshypothese reicht, wie besonders W. HÜCKEL[1]) gezeigt hat, nicht aus, um die bei Vorliegen gleicher Zahl gleichartiger Bindungen aber verschiedener Valenzverkettung auftretenden feineren konstitutiven Unterschiede quantitativ zu erfassen. Bemerkenswert erscheint schließlich noch die Tatsache, daß bisher die indirekte Bestimmung von konstitutiven Spaltarbeiten aus den Verbrennungswärmen unzureichend ist, so daß man bei Zugrundelegen derselben zu falschen Beträgen für den Energieunterschied von Isomeren gelangt. Unter dem Eindruck solcher Erfahrungen kennzeichnet SWIETOSLAWSKI den Stand der Thermochemie abschließend: „Die Zeit der theoretischen Untersuchung der konstitutiven Einflüsse ist noch nicht gekommen."

Die Kenntnis der Restvalenzkräfte ist insbesondere durch die Einführung der polaren Gruppe nach DEBYE, durch den Induktionseffekt (KEESOM) und den sehr wichtigen Dispersionseffekt (LONDON) vertieft worden. STUART[2]) hat diese Vorstellungen auf die Thermochemie organischer Verbindungen übertragen (innermolekulares Potential). Für Stellungsisomere konnte so eine molekulartheoretische Deutung der Abweichungen der auf den Dampfzustand bezogenen Verbrennungswärmen in Übereinstimmung mit deren Unterschieden

[1]) W. HÜCKEL, Spannungstheorie 1927, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl. 2. Bd. S. 204. [2]) H. A. STUART, Physik. Z. **32** (1931) 793. Physic. Rev. **38** (1931) 1372. Zusammenfassende Darstellung H. A. STUART, Molekülstruktur 1934. K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. ges. Nat. **2** (1936) 1. G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 1937.

in den Dipolmomenten durchgeführt werden[1]). Diese wechselseitige Ergänzung thermochemischer Daten mit den Ergebnissen der Polarisationsmessungen ist von uns auch bei Stereoisomeren angewandt worden[2]). Eine eingehende molekulartheoretische Diskussion der Verbrennungswärmeabweichungen einfacher Moleküle, wie sie etwa für homologe Reihen (Strukturisomerie, innermolekulare Induktion) auftreten, steht dagegen — trotz vorliegender guter Meßreihen von ROSSINI[3]) — noch aus.

Gerade für solche einfachen Moleküle, wo man sowohl auf Grund chemischer Erfahrungen wie auf Grund der annähernden Additivität der Verbrennungswärmen von vornherein mit ungefähr gleicher Bindungsfestigkeit formal gleichartiger Bindungen rechnen kann, werden wir die Frage einer quantitativen Behandlung des Energieinhalts von Molekülen aufwerfen.

Die Voraussetzungen für eine energetische Valenzdefinition.

In den neueren Arbeiten, die sich mit der Frage der Valenzenergie (Bindungsenergie) eingehend beschäftigen, wird die Dissoziationsenergie eines Moleküls beim absoluten Nullpunkt als Summe konstanter Therme l_i angesetzt[4])

$$D_a^0 = \Sigma m_i l_i, \tag{1}$$

während MECKE[5]) und ROSSINI[3]) noch die Anregungsenergie E_a für die Zurückführung der Atome auf den Normalzustand berücksichtigen

$$D_a^0 + \Sigma m_a E_a = \Sigma m_i l_i. \tag{2}$$

Im folgenden kann die Anregungsenergie unberücksichtigt bleiben, solange man es nur mit Bindungen für gleichen Wertigkeitszustand zu tun hat.

Da bisher prinzipiell in Molekülen zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften unterschieden wird und die Bindungsenergie in großen Zügen additive Eigenschaften zeigt, so soll nun auch in der quantitativen Behandlung eine Aufteilung der Valenzenergie in zwei Hauptanteile, einen additiven streng konstanten $\Sigma m_{i_0} l_{i_0}$ — nur die Hauptvalenz umfassenden — und einen anders additiven $\Sigma m_j P_j$ — nur der

---

[1]) K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 376. [2]) H. C. BLANCK und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 139. H. DUNKEN und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 441. [3]) F. D. ROSSINI, Bur. Stand. J. Res. **13** (1934) 21, 189. [4]) Siehe etwa W. SWIETOSLAWSKI in OSTWALD-DRUCKERS Handbuch VII, S. 113, 1928 und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3570. [5]) R. MECKE, Z. Elektrochem. **36** (1930) 584.

Wirkung der Nebenvalenz Rechnung tragenden — Anteil versucht werden. Für diese Summe der Nebenvalenzanteile, die später noch zu differenzieren ist, wird — in Analogie zum Begriff des relativen innermolekularen Potentials bei Isomeren (Unterschiede der Wechselwirkungen) — derjenige des „absoluten innermolekularen Potentials" eines Moleküls (in Zukunft a. i. P. abgekürzt) oder noch bezeichnender, derjenige der innermolekularen Nebenvalenzenergie eingeführt, so daß angesetzt werden kann:

$$\Sigma m_a E_a + D_a^0 = \Sigma m_{i_0} l_{i_0} + \Sigma m_j P_j . \qquad (3)$$

Wir können somit auch sagen: „*Die Arbeit zur Trennung eines Substituenten ist durch ein kompliziertes Potentialfeld beschrieben, das auf eine Superposition von Einzelpotentialen zurückzuführen ist.*"

Wie geben sich nun die Wechselwirkungen an einzelnen meßbaren Größen zu erkennen und wie kann man versuchen, die beobachteten Effekte zu beschreiben, um die Wechselwirkungen in ganz bestimmter Weise zu lokalisieren, damit sie das gesamte Verhalten der Verbindung erklären können.

A. Das Experimentelle über den konstitutiven Einfluß auf die Verbrennungswärme homologer Alkohole und Paraffine.

Die zwecks Prüfung der Additivität der auf den Dampfzustand bezogenen Verbrennungswärmen entwickelten Methoden laufen alle auf das bisher ungelöste *Problem der homologen Differenzen* in verschiedenen Reihen organischer Verbindungen hinaus[1]). So ist auch nach Rossini[2]) die Prüfung der Additivität im Anschluß an Überlegungen zu Gleichung (2) vorzunehmen. Die Verbrennungswärme $Q_{C_n H_{2n+2}}$ der freien Moleküle einer homologen Reihe mit n C-Atomen ist danach bekanntlich in erster Näherung als lineare Funktion durch Angabe zweier Konstanten A und B darzustellen, wenn ΔQ hierin die Abweichung von der Additivität der Verbrennungswärmen, d. h. berechnete minus beobachtete Verbrennungswärme bedeutet.

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = A + nB - \Delta Q . \qquad (4)$$

Wie Tabelle 1 und 3, Spalte 3 für die homologen Alkohole ($A = 21{\cdot}60$ kcal, $B = 157{\cdot}00 \pm 0{\cdot}08$ kcal) und Paraffine ($A = 60{\cdot}40$ kcal, $B = 157{\cdot}00 \pm 0{\cdot}08$ kcal) zeigen, findet Rossini keine Übereinstimmung

1) Zusammenfassende Darstellung W. Swietoslawski, a. a. O., S. 124.

2) F. D. Rossini, a. a. O.

zwischen berechneten und beobachteten Werten. Die Abweichungen ΔQ bei den Alkoholen lassen einen größeren Energieinhalt der Anfangsglieder gegenüber den höheren Homologen erkennen, während bei den Paraffinen gerade der umgekehrte Befund erhalten wird.

Für das Auftreten solcher Abweichungen in den Alkoholen bzw. in den Paraffinen sind nun zwei Deutungen möglich. Entweder äußern sich in den Anfangsgliedern gegenüber den höheren Homologen zusätzliche Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte, oder in den Anfangsgliedern wirken kleinere Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte als in den höheren Homologen. Zum Entscheid zwischen diesen beiden Möglichkeiten werden nun die Abweichungen ΔQ der Gleichung (4) entsprechend der HÜCKELschen Forderung, die Gesetzmäßigkeiten auf den molekularen Bau zurückzuführen, — unter Benutzung von Polarisationsmessungen und ähnlichen Erfahrungen eingehend besprochen.

1. Alkohole.

Polarisationsmessungen zeigen bei manchen Methanderivaten (Chlorid, Aldehyd, Äther, Thioäther), daß tatsächlich Abweichungen vom mittleren Momentwert der homologen Reihe auftreten, die 10 bis 15% betragen, während bei den übrigen Molekülen geringere Unterschiede festgestellt werden. Nach STUART[1]) ergibt sich der Verlauf der elektrischen Momente in den Anfangsgliedern der homologen Reihen unter der Annahme, daß durch die polare Gruppe im Restmolekül ein Zusatzmoment induziert wird, wobei mit berücksichtigt wird, daß infolge der freien Drehbarkeit einerseits, infolge der elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte andererseits, bestimmte Orientierungen im Molekül bevorzugt werden. Die Stärke dieser innermolekularen Induktion hängt dabei von der Entfernung der substituierten polaren Gruppe von den zu induzierenden Molekülteilen ab. Der Gesamteffekt strebt mit zunehmender Anzahl der C-Atome einem Grenzwert zu.

Für die homologen Alkohole liegen nun sowohl Polarisations-, Mischungs- wie auch Verbrennungswärmen vor. Die Dipolmomente der homologen Alkohole lassen nun eine derartige Beeinflussung (innermolekulare Induktion) nicht mit genügender Deutlichkeit er-

[1]) H. A. STUART, Physik. Z. **31** (1930) 80. Zusammenfassende Darstellung O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, 1. H. A. STUART, Molekülstruktur 1934 und G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 1937.

kennen. Ein solcher Effekt äußert sich jedoch stark in der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation und in der Lösungswärme der Alkohole in Hexan bzw. in Benzol. Für die Diskussion der Verbrennungswärmen erscheint nun der Vergleich mit den Lösungs- bzw. Mischungswärmen besonders geeignet.

Die Mischungswärme für Alkohol in Hexan ${}_0Q_{A,H}$ und für Alkohol in Benzol ${}_0Q_{A,B}$ für große Verdünnungen setzt sich aus drei noch näher zu benennenden Beträgen zusammen:

$${}_0Q_{A,H} = -D_{A,A} - D_{H,H} + D_{A,H}.$$

Die Mischungswärme der Alkohole in Hexan ${}_0Q_{A,H}$ ist negativ und etwa von der gleichen Größenordnung wie die Verdampfungswärme, wenn man auf kleine Konzentrationen extrapoliert. WOLF und Mitarbeiter[1]) geben die Deutung, daß die gesamte Mischungswärme fast ausschließlich zur Entassoziation der Alkohole $D_{A,A}$ verbraucht wird, während die Solvatationswärme der Dipolmoleküle im Lösungsmittel $D_{A,H}$ und die Entassoziationsarbeit des Lösungsmittels $D_{H,H}$ praktisch nicht ins Gewicht fallen. In Benzol als Lösungsmittel sind die auf unendliche Verdünnung bezogenen Mischungswärmen für die Alkohole ${}_0Q_{A,B}$ zwar immer noch negativ, liegen aber um etwa 1 bis 3 kcal/Mol höher als in Hexan. Das besagt, daß hier die Solvatationsenergie $D_{A,B}$, der zufolge Wärme frei wird — entsprechend der großen Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle —, bereits beträchtlich ist. Aus der Tatsache, daß die Folge der Mischungswärmen ${}_0Q_{A,H}$ und ${}_0Q_{A,B}$ innerhalb homologer Reihen (Methanol, Äthanol usw.) von Hexanlösung zu Benzollösung sich umkehrt, geht hervor, wie stark die sterischen Einflüsse gerade in der Solvatation $D_{A,H}$ und $D_{A,B}$ (Induktionseffekt) zur Geltung kommen. Demnach stellt — für das zwischenmolekulare Verhalten — die Differenz ${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$, deren Betrag in der Reihe der homologen Alkohole mit zunehmender Länge und Verzweigung der Kohlenwasserstoffe abnimmt (Tabelle 1 und 2, Spalte 3), ein Maß für die sterische Abschirmung der *OH*-Gruppe dar. Besonders stark äußert sich ein derartiger Solvatationseinfluß bei Strukturisomeren, so daß bei Kettenverzweigung in α-Stellung zur polaren Gruppe (tert. Butanol) eine besonders kleine Entassoziationsarbeit der beiden *OH*-Gruppen beobachtet wird (Tabelle 2, Spalte 2, 3 und 4).

---

[1]) K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

Tabelle 1.

	Verbrennungswärme der freien Moleküle	$\Delta Q_{ber.-beob.}$ nach Gl. (4)	${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$
Methanol	182·58 ± 0·05	−3·98 ± 0·05	−(2·4)
Äthanol	336·78 ± 0·10	−1·18 ± 0·10	−2·00
n-Propanol	493·20 ± 0·28	−0·60 ± 0·28	−1·80
n-Butanol	649·90 ± 0·40	−0·30 ± 0·40	−1·60
n-Pentanol	806·75 ± 0·53	−0·15 ± 0·53	—
n-Hexanol	963·60 ± 0·66	−0·00 ± 0·66	−1·20
n-Heptanol	1120·60 ± 0·78	−0·00 ± 0·78	—

Tabelle 2.

	Verbrennungswärme der freien Moleküle[1])	$\Delta Q_{ber.-beob.}$ nach Gl. (4)	${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$	λ_i
n-Propanol	492·1	+0·5	−1·80	10·9
i-Propanol	485·8	+6·8	−1·70	10·3
n-Butanol	651·8	−2·2	−1·60	12·4
tert. Butanol	640·8	+8·8	−1·25	10·5

In dem Maße nun, wie die sterische Abschirmung zunimmt, beobachten wir gleichfalls eine Abnahme der Verbrennungswärme, d. h. kleineren Energieinhalt. Auf Grund des thermochemischen Materials zeigt sich also, daß sterische Abschirmung innermolekulare Absättigung der Restvalenzen (Solvatation der *OH*-Gruppe) bedingt. Diese Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte bei Kettenverzweigung in der Nähe der polaren Gruppe ist ebenso an der Größe der Verdampfungswärmen aufzuzeigen gewesen (Tabelle 2, Spalte 5). Ebenso konnte für die Weinsäuredimethylester[2]) der thermochemische Nachweis geliefert werden, daß einer solchen Abnahme der zwischenmolekularen Solvatation eine Zunahme der innermolekularen entspricht, wie dies aus dem Streben nach maximaler Valenzabsättigung zu erwarten ist[3]).

[1]) Nach Zubow, korr. Swietoslawski, J. Amer. chem. Soc. **51** (1920) 1149. [2]) H. C. Blanck und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 139. H. Dunken und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 441. [3]) Sekundär wird der thermische Wert der sterischen Abschirmung noch durch die Stärke der zwischenmolekularen Kraftwirkungen beeinflußt, wie dies aus den benutzten Lösungswärmen der Alkohole und den Daten für die isomeren Weinsäuredimethylester hervorgeht. Für die aktive Form mit dem kleineren Dipolmoment ist die innermolekulare Solvatation um 1·4 ± 0·7 kcal/Mol größer wie für die Mesoform, während sich für

Somit erscheint es statthaft, nun auch die Abweichungen ΔQ von der Additivität nach Gleichung (4) ($A = 21{\cdot}60$ kcal und $B = 157{\cdot}00 \pm 0{\cdot}08$ kcal) für die verschiedenen homologen Alkohole mit der Differenz der Mischungswärmen für unendliche Verdünnung ${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,H'}$ die wie ausgeführt ein Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Solvatation darstellt, in Beziehung zu setzen. Wir finden die bei den Isomeren gefundene Deutung bestätigt, daß die wachsenden Werte von ΔQ auch für die homologen Alkohole bei Abnahme der zwischenmolekularen Solvatation durch eine Zunahme der „innermolekularen Solvatation" der OH-Gruppe (d. h. relativ geringerer Energieinhalt) mit wachsender Kettenlänge bis $n = 5$ zurückzuführen sind, bis schließlich ein konstanter Wert erreicht wird. Damit läßt sich die an den Dipolmomenten abgeleitete Vorstellung einer innermolekularen Induktion bei Vorliegen genauer Verbrennungswärmen eingehend verfolgen und durch quantitative Angaben über die Stärke der „innermolekularen Solvatation" ergänzen[1]). Gleichfalls ist damit auch die Entscheidung zugunsten der in diesem Abschnitt einleitend aufgeführten zweiten Deutungsmöglichkeit der Abweichungen von der Additivität der Verbrennungswärmen gefallen. Eine wirkliche Entscheidung und eine Bestimmung des absoluten innermolekularen Potentials der Alkohole zwecks Ermittlung des Gesamtbetrages der innermolekularen Solvatation kann jedoch mit Aussicht auf Erfolg erst bei Kenntnis des absoluten innermolekularen Potentials der Paraffine vorgenommen werden.

2. Paraffine.

Für die homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nun keine Polarisationsdaten zu beschaffen — eine Methode zur Bestimmung von Quadropolmomenten ist bisher experimentell nicht entwickelt worden[2]) — so daß in Analogie zu den Alkoholen nur aus den Abweichungen von der Additivität der Verbrennungswärmen der

die aktive Form die Sublimationswärme um $1{\cdot}9 \pm 0{\cdot}5$ kcal/Mol, die Solvatationswärme in Alkohol um $0{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$ kcal/Mol und die Hydratation der dampfförmigen Moleküle um $1{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$ kcal/Mol kleiner wie für die Mesoform erweist.

[1]) R. Ramsauer, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 139 kommt auf Grund von Röntgenstreukurven zur Annahme von zusätzlichen Anziehungskräften zwischen OH- und CH_3-Gruppe, d. h. nicht nur „Hauptvalenz" sondern auch Kräfte, die zwischen OH- und CH_3-Gruppe eine „Verschmierung der Elektronenhüllen" zur Folge haben. [2]) O. Fuchs, Z. ges. Nat. **1** (1935) 69. Siehe dort über die experimentelle Bestimmung von Quadrupolmomenten.

freien Moleküle die Behandlung der innermolekularen Wechselwirkungen der $C-H$-Bindungen möglich ist.

Tabelle 3.

	Verbrennungswärme der freien Moleküle	$\Delta Q_{\text{ber.-beob.}}$ nach Gl. (4)
Methan	212·79 ± 0·07	+ 4·61
Äthan	372·81 ± 0·11	1·59
n-Propan	530·57 ± 0·12	0·83
n-Butan	687·94 ± 0·15	0·46
i-Butan	686·31 ± 0·13	2·09
n-Pentan	845·27 ± 0·21	0·13
i-Pentan[1]	843·24 ± 0·36	2·16
Tetramethylmethan	840·4 ± 1·0	5·0
n-Hexan	1002·40 ± 0·48	0·00
n-Heptan	1159·40 ± 0·56	0·00
n-Octan	1316·40 ± 0·64	0·00
n-Nonan	1473·40 ± 0·72	0·00
n-Decan	1630·40 ± 0·80	0·00
n-Undecan	1787·40 ± 0·88	0·00
n-Dedecan	1944·40 ± 0·96	0·00
n-Pentadecan	2415·4 ± 1·2	0·00

Es zeigen sich nun wie bei den Alkoholen auch für die Paraffine Abweichungen von der Additivität ($A = 60·40$ kcal und $B = 157·00 \pm 0·08$ kcal in Gleichung (4), Tabelle 3), die im Gegensatz zu denen bei Dipolmomenten, hier nur maximal 2% ausmachen und sich trotzdem infolge der größeren Meßgenauigkeit bis zum fünften Glied der homologen Reihe feststellen lassen. So ist bei Kettenverzweigung die bekannte Abnahme des Energieinhalts (Pentan — iso-Pentan durch W. A. Roth 1921 bis 1936[2])) — da in den Paraffinen nur gleich polare Gruppen vorliegen — bei Zugrundelegung der zweiten Deutung nur auf eine Verminderung der Abstoßungswirkungen zurückzuführen. Es ist nun entsprechend wie bei den schon genannten Weinsäureestern und bei der sterischen Abschirmung zu erwarten, daß sich eine solche Abnahme des Energieinhalts zugleich in geringerer zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergie (Verdampfungs-, Lösungs-

[1]) Nach W. A. Roth und H. Pahlke, Z. angew. Chem. **49** (1936) 618 bei 20° C gemessen. [2]) Zitiert bei W. Hückel, Lehrbuch der organischen Chemie 1934. 2. Aufl. 1. Bd. S. 59 und W. A. Roth und H. Pahlke, Z. angew. Chem. **49** (1936) 618.

wärme u. a.) äußert, wie dies etwa durch die von YOUNG[1]) bestimmten Verdampfungswärmen von Pentan 6·19 kcal/Mol und iso-Pentan 5·87 kcal/Mol bestätigt wird.

B.

1. Über die Berechnung innermolekularer Wechselwirkungen.

Die Abweichung von der homologen Differenz konnten wir im vorvorigen Abschnitt unter der Annahme von innermolekularen Anziehungs- und Abstoßungspotentialen bzw. Kräften verständlich machen. Es gelang jedoch bisher nicht, für diese Abweichungen eine quantitative Beziehung herauszufinden, die eine Berechnung der homologen Differenz für niedere Homologe und Isomere ermöglichte und es etwa gestattet, die Abweichung der homologen Differenz bei Substitution in Seitenstellung anzugeben.

Hier gilt es vor allem erst über eine grundsätzliche Frage zu entscheiden, ob die Valenzen im Molekül durch Substitution eine wirkliche Beeinflussung erfahren oder ob dieselben nur scheinbar durch zusätzliche Kraftwirkungen entfernter Atome eine Änderung erleiden. Wir werden hier vorerst nur die Brauchbarkeit der zweiten Möglichkeit untersuchen. Hieraus ergeben sich an unsern Ansatz bestimmte Anforderungen:

1. Die Valenzenergie muß in einen Haupt- und in einen Nebenvalenzbetrag aufteilbar sein,

2. soll sich der Hauptvalenzanteil streng additiv aus konstanten Thermen für die verschiedenen Bindungen zusammensetzen;

3. sind Absolutbeträge der Nebenvalenzenergie als Maß der gesamten innerhalb eines Moleküls stattfindenden Wechselwirkungen anzustreben und

4. soll eine Aufteilung der Nebenvalenzenergiebeträge in verschiedene Anteile möglich sein.

Es ergibt sich somit, daß für atomare Bildungswärmen die schon früher aus der energetischen Valenzdefinition abgeleitete Gleichung (3) diesen Anforderungen für Paraffine entspricht bzw.

$$\Sigma m_a E_a + D_a = (n-1) y_0 + (2n+2) x_0 + \Sigma m_j P_j, \qquad (3a)$$

worin formal für x_0 die konstante Spaltarbeit der $C-H$-Hauptvalenz und für y_0 diejenige der $C-C$-Hauptvalenz gesetzt wird, ohne vorerst nach dem Absolutbetrag derselben zu fragen, während für $\Sigma m_j P_j$ die gesamte Nebenvalenz gesetzt ist, für die wir später den Ansatz

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN-R-S.

vornehmen werden. Da — wie leicht ersichtlich — in die Berechnung der atomaren Bildungswärmen die für thermochemische Daten relativ großen Unsicherheiten in der Bestimmung der optischen Spaltarbeiten eingehen, so ist auch hier die Forderung aufzustellen, den Wert des absoluten innermolekularen Potentials ($\Sigma m_j P_j$) als Maß der Gesamtwirkung konstitutiv bedingter innermolekularer Wechselwirkungen, von vornherein frei von allen geschilderten Fehlerquellen aus den beobachteten Verbrennungswärmen zu ermitteln. Da nun bekanntlich, wie eine einfache thermochemische Rechnung zeigt, ein Meßfehler in die Bildungswärme mit gleichem aber entgegengesetztem Vorzeichen eingeht, trifft dies auch für jeden anderen zu ermittelnden Teilbetrag zu. Damit ist — entsprechend der aufgestellten Forderung — die Kenntnis der Bildungswärmen für unseren speziellen Zweck von sekundärer Bedeutung, wenn nur das absolute innermolekulare Potential $\Sigma m_j P_j$ in dem Gleichung (3) entsprechenden Ansatz für die Verbrennungswärme berücksichtigt wird. Dieser Übergang von der Bildungswärme D_a zu den Verbrennungswärmen $Q_{C_n H_{2n+2}}$, die später für die Bildung der homologen Differenz benötigt werden, ergibt sich zu

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = 4nz + (2n+2)u - D_{C_n H_{2n+2}},$$

wenn mit $4z$ und $2u$ die Bildungswärme der Moleküle CO_2 und H_2O aus den einzelnen elektrisch neutralen Atomen bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung von Gleichung (3a) ist

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = 4nz + (2n+2)u - (n-1)y_0 - (2n+2)x_0 - \Sigma m_j P_j.$$

In dieser Gleichung fassen wir alle Glieder mit n sowie ohne n zusammen und substituieren $B_0 = 4z + 2u - 2x_0 - y_0$ und $A_0 = 2u + y_0 - 2x_0$ und erhalten

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = nB_0 + A_0 - \Sigma m_j P_j. \tag{5}$$

Für die innermolekulare Wechselwirkung setzen wir vereinfachend an, daß nur von polaren Gruppen bzw. Bindungen Kraftwirkungen ausgehen, ohne jedoch hiermit für diese Vernachlässigung bestimmte Annahmen über Art und Abstand der Wechselwirkungen zu machen. Wir bezeichnen nun mit a_1 die Wechselwirkung zwischen zwei H-Atomen am gleichen C-Atom, diejenige zwischen H-Atomen an benachbarten C-Atomen mit a_2, diejenige zwischen H-Atomen an überbenachbarten mit a_3 usw. Wir erhalten so bei den Paraffinen z. B. Methan je $C-H$ $3a_1/2$ mit seinen Nachbarbindungen, also insgesamt $4 \cdot 3a_1/2$ und entsprechend für

seine Homologen. Bei Nichtberücksichtigung des Verschwindens von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ haben wir für die normalen homologen Paraffine:

$$
\begin{aligned}
\text{für } n=1 \quad & \Sigma m_j P_j = 6\alpha_1 \\
n=2 \quad & \Sigma m_j P_j = 6\alpha_1 + 9\alpha_2 \\
n=3 \quad & \Sigma m_j P_j = 7\alpha_1 + 12\alpha_2 + 9\alpha_3 \\
n=4 \quad & \Sigma m_j P_j = 8\alpha_1 + 16\alpha_2 + 12\alpha_3 + 9\alpha_4 \\
n=5 \quad & \Sigma m_j P_j = 9\alpha_1 + 20\alpha_2 + 16\alpha_3 + 12\alpha_4 + 9\alpha_5 \\
n=6 \quad & \Sigma m_j P_j = 10\alpha_1 + 24\alpha_2 + 20\alpha_3 + 16\alpha_5 + 12\alpha_5 + 9\alpha_6 \\
n=7 \quad & \Sigma m_j P_j = 11\alpha_1 + 28\alpha_2 + 24\alpha_3 + 20\alpha_4 + 16\alpha_5 + 12\alpha_6 .
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\text{Für höheres } n \quad \Sigma m_j P_j = {} & (4+n)\alpha_1 + 4n\alpha_2 + 4(n-1)\alpha_3 + 4(n-2)\alpha_4 \\
& + 4(n-3)\alpha_5 + 4(n-4)\alpha_6
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
n=4 \text{ iso} \quad & \Sigma m_j P_j = 9\alpha_1 + 9\alpha_2 + 27\alpha_3 \\
n=5 \text{ iso} \quad & \Sigma m_j P_j = 10\alpha_1 + 14\alpha_2 + 24\alpha_3 + 18\alpha_4 \\
n=5 \text{ tetra} \quad & \Sigma m_j P_j = 12\alpha_1 \quad - \quad + 54\alpha_3 .
\end{aligned}
$$

Setzen wir diese Werte von $\Sigma m_j P_j$ für höheres n in Gleichung (5) ein, so gilt für höheres Homologe

$$
\begin{aligned}
Q_{C_n H_{2n+2}} = {} & A_0 + nB_0 - n\alpha_1 - 4n\alpha_2 - 4n\alpha_3 - 4n\alpha_4 - 4n\alpha_5 - 4n\alpha_6 \\
& - 4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 8\alpha_4 + 12\alpha_5 + 16\alpha_6 = A + B,
\end{aligned} \tag{6a}
$$

wenn
$$B = B_0 - \alpha_1 - 4(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \tag{6b}$$
und
$$A = A_0 - 4\alpha_1 + 4(\alpha_3 + 2\alpha_4 + 3\alpha_5 + 4\alpha_6) \tag{6c}$$

gesetzt wird, d. h. wir finden das früher gefundene qualitative Ergebnis bestätigt, daß für höhere Homologe die homologe Differenz $Q_n - Q_{n-1} = B$ für $n > 4$ konstante Beträge liefert, wo in B_n die oben angegebenen Werte für die Wechselwirkungen in höheren Homologen eingehen. Somit ist die Rossinische Gleichung (4) für $\Delta Q_{\text{ber.-beob.}} = 0$ auf Gleichung (6) zurückgeführt und läßt erkennen, daß für niedere Homologe und Isomere solche von Rossini ermittelten Abweichungen von der Konstanz der homologen Differenz zu erwarten sind. Bilden wir nun präzise die homologe Differenz $Q_x - Q_{x-1} = B_x$, worin Q_x immer die Verbrennungswärme eines normalen niederen Homologen bezeichnet, so ist ersichtlich, daß sich für die homologe Differenz jetzt abweichende Werte für die Meßdaten sowohl wie für die Wechselwirkungsglieder ergeben. Bezeichnen wir mit $-\Delta Q_{x_{b-bb}}$ die homologe Differenz für niedere bzw. verzweigte Homologe $Q_x - Q_{x-1}$ bezogen auf die früher konstant befundene homologe Differenz für höheres n,

$$
\begin{aligned}
Q_x - Q_{x-1} &= B_x \\
Q_n - Q_{n-1} &= B \\
\hline
-\Delta Q_{x_{bb}} &= B_x - B
\end{aligned} \tag{7}
$$

Tabelle 4.

$$\Delta Q_2 = \alpha_1 - 5\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\alpha_4 + 4\alpha_5$$
$$\Delta Q_3 = \alpha_2 - 5\alpha_3 + 4\alpha_4 + 4\alpha_5$$
$$\Delta Q_4 = \alpha_3 - 5\alpha_4 + 4\alpha_5$$
$$\Delta Q_5 = \alpha_4 - 5\alpha_5 + 4\alpha_6$$
$$\Delta Q_6 = \alpha_5 - 5\alpha_6$$

Tabelle 5.

$$\alpha_6 = \Delta Q_7$$
$$\alpha_5 = \Delta Q_6 + 5\,\Delta Q_7$$
$$\alpha_4 = \Delta Q_5 + 5\,\Delta Q_6 + 21\,\Delta Q_7$$
$$\alpha_3 = \Delta Q_4 + 5\,\Delta Q_5 + 21\,\Delta Q_6 + 81\,\Delta Q_7$$
$$\alpha_2 = \Delta Q_3 + 5\,\Delta Q_4 + 21\,\Delta Q_5 + 81\,\Delta Q_6 + 297\,\Delta Q_7$$
$$\alpha_1 = \Delta Q_2 + 5\,\Delta Q_3 + 21\,\Delta Q_4 + 81\,\Delta Q_5 + 297\,\Delta Q_6 + 1053\,\Delta Q_7$$

so ergibt sich hieraus die Möglichkeit, aus dem $\Delta Q_{x_{bb}}$ der Gleichung (7) die (siehe Tabelle 4) Auswertung bzw. Berechnung der Konstanten α_1, α_2, α_3 usw. aus den Daten für die normalen Paraffine vorzunehmen! Eine einfache Umformung zeigt, daß bei dieser Berechnungsweise der Absolutwert der Wechselwirkungsanteile sehr stark abhängig ist von der Berücksichtigung weiterer ΔQ_x (Tabelle 5). Dies führt zur Notwendigkeit je nach der Anzahl der berücksichtigten Wechselwirkungsglieder α_1, α_2, α_3 . . . der jeweiligen Konstante, z. B. α_1 immer einen neuen Wert zu errechnen. Mit diesen so berechneten Absolutwertgruppen 1 bis 5 (Tabelle 6) werden dann die homologen Differenzen für normale und verzweigte Paraffine berechnet (Tabelle 7). Soweit wir für eine Absolutwertgruppe $\Delta Q_{x_{bb}}$ berücksichtigt haben, werden wir natürlich keine Abweichung „berechnet minus beobachtet" mehr finden. Da die Werte nicht mit zunehmender Berücksichtigung der $\Delta Q_{x_{bb}}$ konvergieren, ist die Angabe von Absolutwerten der einzelnen Wechselwirkungsenergien recht ungenau und kann nach dieser Methode nicht genau bestimmt werden. Daneben dürfte das Verständnis der unerwartet hoch auftretenden Anziehungsbeträge — an Stelle der bisher angenommenen Abstoßungsbeträge — vorläufig auf Schwierigkeiten stoßen. Trotzdem gelingt es aber, wie ja Tabelle 7 ausweist, unter Beachtung der Rechenvorschrift, die homologe Differenz für verzweigte Paraffine äußerst befriedigend, d. h. innerhalb der Meßfehler mit gleich guter Genauigkeit bei Berücksichtigung der Absolutwertgruppen 3 bis 5 mit drei sowie vier und fünf Wechselwirkungsanteilen anzugeben. Besonders bemerkenswert erscheint, daß bei Berücksichtigung von ΔQ_5

Tabelle 6.

	Absolutwertgruppe										
	1	2	3	4	5	3a	3b	4a	4b	4c	4d
$^1/_2\,\alpha_1$	1·51 ± 0·99	3·41 ± 0·63	7·29 ± 3·45	20·66 ± 18·03	35·96$_5$ ± 120·59	4·79	5·56	8·90	5·56	5·56	3·92
$^1/_2\,\alpha_2$	—	0·38 ± 0·12	1·30$_5$ ± 0·79	4·77 ± 4·57	10·03$_5$ ± 32·51	0·72	0·89	1·76	0·90	0·89	0·51
$^1/_2\,\alpha_3$	—	—	0·18$_5$ ± 0·14	1·01 ± 1·04	2·37$_5$ ± 8·28	0·08	0·10	0·30	0·10	0·09	0·02$_5$
$^1/_2\,\alpha_4$	—	—	—	0·16$_5$ ± 0·18	0·49 ± 1·90	—	—	0·05	0·01	0·01	0·00$_5$
$^1/_2\,\alpha_5$	—	—	—	—	0·06 ± 0·35	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7.

x	$B_{x\,\mathrm{beob.}}$ nach S. 164	ROSSINI ΔQx_{bb} nach Gl. (4)	Berechnete minus beobachtete homologe Differenz für Wertpaare der Tabelle 6									
			2	3	4	5	3a	3b	4a	4b	4c	4d
2	160·02 ± 0·18	— 3·02	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	— 0·02	— 0·02	0·00	— 0·04
3	157·76 ± 0·23	— 0·76	0·00	0·00	0·00	0·00	— 0·08	+ 0·02	+ 0·20	+ 0·12	+ 0·20	+ 0·05
4	157·37 ± 0·27	— 0·37	— 0·37	0·00	0·00	0·00	— 0·21	— 0·17	— 0·11	— 0·23	— 0·25	— 0·36
5	157·33 ± 0·36	— 0·33	— 0·33	— 0·33	0·00	0·00	— 0·33	— 0·33	— 0·23	— 0·29	— 0·29	— 0·32
6	157·13 ± 0·69	— 0·13	— 0·13	— 0·13	— 0·13	0·00	— 0·13	— 0·13	— 0·13	— 0·13	— 0·13	— 0·13
7	157·00 ± 1·04	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
4 iso	155·74 ± 0·25	+ 1·26	— 0·24	— 0·24	— 0·24	— 0·39	— 0·48	— 0·20	— 0·06	+ 0·02	+ 0·16	— 0·10
5 iso	155·30 ± 0·51	+ 1·70	— 0·56	— 0·19	— 0·18	— 0·33	— 0·68	— 0·34	— 0·26	— 0·32	— 0·28	+ 0·17
5 tetr	152·5 ± 4·5	+ 1·2	— 0·7	— 1·1	— 1·1	— 1·4	— 1·8	— 1·2	— 0·2	— 0·2	0·00	— 0·3

die Genauigkeit der Berechnung der homologen Differenz wieder etwas abnimmt. Es erweist sich demnach, daß zumindest dem Betrage $\Delta Q_5 = 0{\cdot}13 \pm 0{\cdot}69$ keine reelle Bedeutung mehr beizumessen ist. Demnach kommen wir zum Schluß, in gesättigten Kohlenwasserstoffen innermolekulare Wechselwirkungen praktisch bis zum überbenachbarten Kohlenstoffatom anzunehmen.

Suchen wir eine mögliche Wechselwirkung β zwischen der einzelnen $C-H$-Bindung mit den $C-C$-Bindungen zu berücksichtigen und vereinfachen das Problem gleich derartig, daß nur in der benachbarten $C-C$-Bindung Beeinflussung stattfindet, so führt dies zu einem Ansatz, der es schon nicht mehr erlaubt, alle Konstanten aus den normalen Paraffinen zu bestimmen.

Betrachten wir dagegen einfach substituierte Kohlenwasserstoffe, etwa die Alkohole, so können unter Benutzung der für die Paraffine bestimmten Konstanten $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ die Wechselwirkungsenergie γ_1 für eine polare Bindung $(C-O-H)$ mit den $C-H$-Bindungen am selben Kohlenstoffatom bzw. mit γ_2 diejenige mit den $C-H$-Bindungen am benachbarten Kohlenstoffatom, mit γ_3 diejenigen mit dem am überbenachbarten C-Atom usw. auswerten. Wir erhalten dann für das absolute innermolekulare Potential:

$$
\begin{array}{ll}
n=1 & \Sigma m_j P_j = 3\,\alpha_1 + 3\,\gamma_1 \\
n=2 & \Sigma m_j P_j = 4\,\alpha_1 + 2\,\gamma_1 + 6\,\alpha_2 + 3\,\gamma_2 \\
n=3 & \Sigma m_j P_j = 5\,\alpha_1 + 2\,\gamma_1 + 10\,\alpha_2 + 2\,\gamma_2 + 6\,\alpha_3 + 3\,\gamma_3 \\
n=4 & \Sigma m_j P_j = 6\,\alpha_1 + 2\,\gamma_1 + 14\,\alpha_2 + 2\,\alpha_2 + 10\,\alpha_3 + 2\,\gamma_3 + 6\,\alpha_4 + 3\,\gamma_3 \\
n=5 & \Sigma m_j P_j = 7\,\alpha_1 + 2\,\gamma_1 + 18\,\alpha_2 + 2\,\alpha_2 + 14\,\alpha_3 + 2\,\gamma_3 + 10\,\alpha_4 + 2\,\gamma_3 \\
 & \qquad + (6\,\alpha_5 + 3\,\gamma_3) \\
n>5 & \Sigma m_j P_j = (n+2)\,\alpha_1 + (4\,n-2)\,\alpha_2 + (4\,n-6)\,\alpha_3 + (4\,n-10)\,\alpha_4 \\
 & \qquad + 2\,\gamma_1 + 2\,\gamma_2 + 2\,\gamma_3 + 2\,\gamma_4 \\
n=3\text{ iso} & \Sigma m_j P_j = 6\,\alpha_1 + \gamma_1 + 6\,\alpha_2 + 6\,\gamma_2 + 9\,\gamma_3 \\
n=4\text{ iso} & \Sigma m_j P_j = 7\,\alpha_1 + 2\,\gamma_1 + 8\,\alpha_2 + \gamma_2 + 21\,\alpha_3 + 6\,\gamma_3 \\
n=4\text{ tert} & \Sigma m_j P_j = 9\,\alpha_1 \quad - \quad 9\,\gamma_2 \quad - \quad 27\,\gamma_3 \\
n=5\text{ tert} & \Sigma m_j P_j = 10\,\alpha_1 \quad - \quad + 6\,\alpha_2 + 8\,\gamma_2 + 21\,\alpha_3 + 3\,\gamma_3 + 18\,\alpha_4 \\
n=6\text{ tert} & \Sigma m_j P_j = 11\,\alpha_1 \quad - \quad + 12\,\alpha_2 + 7\,\gamma_2 + 16\,\alpha_3 + 6\,\gamma_3 + 30\,\alpha_4 \\
n=7\text{ tert} & \Sigma m_j P_j = 12\,\alpha_1 \quad - \quad + 18\,\alpha_2 + 6\,\gamma_2 + 12\,\alpha_3 + 9\,\gamma_3 + 36\,\alpha_4
\end{array}
$$

Aus diesen Werten für höheres n errechnen sich die Konstanten der Rossinischen Gleichung (4) für die Alkohole zu

$$
\begin{aligned}
A &= A_0 - (2\alpha_1 - 2\alpha_2 - 6\alpha_3 - 10\alpha_4 + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 2\gamma_3 + 2\gamma_4) \qquad (8) \\
B &= B_0 - \alpha_1 - 4\,(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4).
\end{aligned}
$$

Wir erkennen und können nun begründen, daß sich die Konstante B in den Alkoholen aus denselben Wechselwirkungsanteilen zusammensetzt wie das B aus den Paraffinen. Daß dies aber nur für die homologe Reihe der normalen Alkohole gilt, ergibt besonders die Differenz $Q_x - Q_{x-1}$ für die homologe Reihe der Carbinole. Wir berechnen nun wieder nach Gleichung (7) die homologe Differenz für die normalen und besonders für die isomeren Alkohole (Tabelle 8).

Tabelle 8.

x	B_x	$\Delta Q_{x_{bb}}$	Für Wertegruppe 3 $^1/_2\,\gamma_1 = -0{\cdot}64 \pm 6{\cdot}88$ $^1/_2\,\gamma_2 = -0{\cdot}37 \pm 1{\cdot}48$ $^1/_2\,\gamma_3 = -0{\cdot}15 \pm 0{\cdot}34$	4 $^1/_2\,\gamma_1 = 6{\cdot}24_5$ $^1/_2\,\gamma_2 = 0{\cdot}93_5$ $^1/_2\,\gamma_3 = -0{\cdot}04_5$ $^1/_2\,\gamma_4 = -0{\cdot}07_5$	4 d $^1/_2\,\gamma_1 = -2$[illegible] $^1/_2\,\gamma_2 = -0$[illegible] $^1/_2\,\gamma_3 = -0$[illegible] $^1/_2\,\gamma_4 = 0$[illegible]
2	154·20 ± 0·15	2·80	0·00	0·00	0·00
3	156·42 ± 0·38	0·58	0·00	0·00	0·00
4	156·70 ± 0·68	0·30	0·00	0·00	0·00
5	156·85 ± 0·93	0·15	0·15	0·00	0·15
6	156·85 ± 1·13	0·15	0·15	0·15	0·15
7	157·00 ± 1·44	0·00	0·00	0·00	0·00
3 iso	150·1	6·9	1·8	1·8	+ 2·0
4 iso	153·0	4·0	+ 0·8	1·2	− 0·7
4 tert	146·0	11·0	− 0·9	− 0·5	0·0
5 tert	146·2	10·8	− 2·3	− 2·4	− 2·5
6 tert	132·6	24·4	+ 9·9	10·3	+ 8·9
7 tert	128·7	28·3	+10·0	8·7	+ 8·7

Wie aus der ersten Reihe der Tabelle 8 ersichtlich, ergeben sich je nach dem Grade der Berücksichtigung der $\Delta Q_{x_{bb}}$ verschiedene Absolutwerte und sogar dem Vorzeichen nach verschiedene Werte für γ_1 und γ_2. Die berechneten Werte der homologen Differenz zeigen nun ähnlich wie bei den Paraffinen im allgemeinen gute Übereinstimmung. Erst bei den höheren Carbinolen treten stärkere Abweichungen auf, die vielleicht außerhalb der Fehlergrenze liegen mögen[1]). Wenn unter diesen Umständen starke sterische Abschirmung, etwa beim Triäthylcarbinol, nur etwa zu zwei Drittel berechnet werden kann, so spricht dies eventuell dafür, daß in diesen Verbindungen dann noch mit anderen unberücksichtigten Wechselwirkungen zu rechnen ist, eventuell einer solchen zwischen der COH- und $C-C$-Bindung, die in den Rechnungen bisher nicht berücksichtigt werden brauchte. Auf

[1]) Über die Genauigkeit der von uns benutzten Zubowschen Daten siehe W. A. Roth in Houben-Weyl, Bd. 1, 3. Aufl. S. 1097 (1923) und W. Swietoslawski, a. a. O., S. 148, 149.

jeden Fall wird hiermit die von SWIETOSLAWSKI aufgeworfene Frage, „ob die von ZUBOW bestimmten Verbrennungswärmen der Wirklichkeit entsprechen, oder ob die erhaltenen Werte durch Nebeneinflüsse herabgesetzt wurden", in dem Sinne zu beantworten sein, daß die großen Abweichungen in den homologen Differenzen der tertiären Alkohole zumindest der Größenordnung nach verständlich geworden sind.

2. Diskussion des Substitutionseinflusses.

Wir haben im vorigen Abschnitt an Hand der homologen Differenzen zeigen können, daß die ideale Additivität der Verbrennungswärmen durch eine vollständigere zu ersetzen ist, d. h. daß eine zweite andersgeartete Additivität für die innermolekularen Wechselwirkungen zur einfachen derjenigen der Hauptvalenzen hinzuzutreten hat, um zu einer vollständigen Beschreibung des Energieinhalts von homologen und isomeren Paraffinen und deren einfach substituierten Derivaten zu gelangen. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß in Paraffinen für die Nebenvalenz mit anziehenden Kräften zwischen den $C-H$-Bindungen und keinen Abstoßungskräften zu rechnen ist, wie wir früher in Übereinstimmung mit STUART an Hand der qualitativen Diskussion vorläufig geschlossen haben. Jedoch ergibt sich, daß einerseits die an den Dipolmomenten abgeleitete Vorstellung einer innermolekularen Induktion, die sich an den Verbrennungswärmen eingehender beobachten läßt, und andererseits diejenige der innermolekularen Solvatation der OH-Gruppe jetzt quantitativ für die homologen Differenzen behandeln läßt.

Leider haben wir feststellen müssen, daß die Bestimmung des Absolutwertes der verschiedenen Wechselwirkungsglieder α_n stark vom Grade der Berücksichtigung der Abweichungen nach Gleichung (7) abhängig ist, wie Tabelle 6 ausweist. Wir dürfen jedoch annehmen, daß diese Unterschiede im Wert der Wechselwirkungsglieder α_n auf die Wirkung der Meßfehler in den der Berechnung zugrunde gelegten Abweichungen von der normalen homologen Differenz zurückzuführen sind. Auch das Überlappen der Fehlergrenzen für die Werte eines bestimmten α_n, die sich je nach dem Grade der Berücksichtigung der $\Delta Q_{x_{bb}}$ ergeben, läßt erhoffen, daß prinzipiell nur mit einem bestimmten Absolutwert für alle α_n zu rechnen ist. Hiermit steht auch der Befund in Einklang, daß es für verschiedene eingenommene Absolutwerte der Wechselwirkungsglieder α_1 bis α_n gelingt, die homo-

loge Differenz innerhalb der Fehlergrenzen genau zu berechnen (Tabelle 7). Bei sehr genauer Kenntnis der Verbrennungswärmen der verschiedenen CH_2-substituierten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe ergäbe sich die Möglichkeit zu einer weiteren Absolutbestimmung. Leider liegen nun nicht ausreichend genau bestimmte Verbrennungswärmen der Heptanisomeren[1]) und einiger Octanisomeren vor. Wie W. Hückel[2]) bemerkt, bleibt bei diesem qualitativ wie quantitativ unzureichenden Material ein Versuch zur quantitativen Berechnung der Unterschiede gewagt, so daß es uns vorerst nicht möglich ist, eine Bestimmung der Absolutwerte vorzunehmen.

Verschiedentlich jedoch hat Hückel[3]) auf die Bedeutung hingewiesen, die insbesondere einer Kenntnis des Einflusses eines CH_2-Substituenten auf die Verbrennungswärme zukommt. Da Fajans nur mit Wirkungen von einem zum übernächsten Atom gerechnet hat, die er Kantenbindungen nennt, gelingt ihm nur die Aufstellung einer qualitativen Regel, daß, je stärker die Verzweigung, desto kleiner die Verbrennungswärme ist. Für eine quantitative Bestimmung des Substitutionseinflusses übertragen wir unsere Vorstellungen über das a. i. P. auf die CH_2-Substitution in Seitenstellung. Hierzu schreiben wir uns jeweils den Betrag der innermolekularen Wechselwirkung auf, durch den bei CH_2-Substitution das a. i. P. der Isoparaffine vergrößert wird und berechnen uns dazu für verschiedene α_1- bis α_4-Wertegruppen die homologe Differenz. Die Ergebnisse stellen wir in Tabelle 9 zusammen. Wir erkennen, daß das a. i. P. der homologen Differenz hier ziemlich unabhängig von der jeweiligen Absolutwertegruppe der α_1 bis α_4 vom Isobutan zum

Tabelle 9.

n	$\Sigma m_j P_j$	Homologe Differenz beob.	ber. mit der Wertegruppe 3	ber. mit der Wertegruppe 4
4 iso	$2\alpha_1 - 3\alpha_2 + 18\alpha_3$	155·74	155·50	155·50
5 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 12\alpha_3 + 9\alpha_4$	155·30	155·22	155·12
6 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 3\alpha_4$	—	154·95	155·07
7 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 4\alpha_4$	—	154·95	154·74
8 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 4\alpha_4$	—	154·95	154·74

[1]) G. Edgar und G. Calingaert, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1540 und Landolt-Börnstein-R-S. [2]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl., 2. Bd. 1931. S. 204. [3]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl., 2. Bd. 1934. S. 61.

Isopentan merklich zunimmt, um dann sehr bald konstanten Wert zu erreichen. Für Isobutan und Isopentan stellten wir früher schon Übereinstimmung mit der Beobachtung fest und fordern deshalb auch für die höheren Isoparaffine Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter homologer Differenz.

Weiterhin wollen wir noch fragen, wie sich die homologe Differenz für Substitution der CH_2-Gruppe in Molekülmitte jeweils gegenüber der in 2-Stellung unterscheidet. Wir finden für einige Isomere das a. i. P. der homologen Differenz:

Isoheptan — Hexan $\Sigma m_j P_j = 2\,\alpha_1 - 2\,\alpha_2 + 13\,\alpha_3 + 3\,\alpha_4$
3-Methylhexan — Hexan $\Sigma m_j P_j = 2\,\alpha_1 - 2\,\alpha_2 + 10\,\alpha_3 + 12\,\alpha_4$
Isooctan — Heptan $\Sigma m_j P_j = 2\,\alpha_1 - 2\,\alpha_2 + 13\,\alpha_3 + 4\,\alpha_4$
3-Methylheptan — Heptan $\Sigma m_j P_j = 2\,\alpha_1 - \alpha_2 + 7\,\alpha_3 + 13\,\alpha_4$
4-Methylheptan — Heptan $\Sigma m_j P_j = 2\,\alpha_1 - \alpha_2 + 9\,\alpha_3 + 6\,\alpha_4$

Es zeigt sich also, daß die verzweigten Isomere sich nur noch in den höheren Wechselwirkungsgliedern unterscheiden. Unterschiede in den homologen Differenzen solcher — sich nur durch verschiedene Stellung der Seitenkette unterscheidenden — Isomere sind also zum Teil nur auf Abweichungen in den α_3 und α_4 zurückzuführen.

Somit ergibt sich eine Vereinfachung des Problems einer genauen Absolutwertbestimmung dieser letzten Wechselwirkungsglieder. Zur Bestimmung der α_3 und α_4 bedarf es keiner homologer Differenzen mehr, mit den für diese Größen zu hohen Meßfehlern, sondern die Wechselwirkungsglieder können direkt aus zwei geeigneten Verbrennungswärmegleichungen abgeleitet werden. So errechnen wir uns für einige in Tabelle 6 aufgeführte Absolutwertegruppen der Wechselwirkungsglieder jeweils den Betrag für die obigen beiden Verbrennungsgleichungen (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Verbrennungswärmen nach Anm. 1 auf S. 170	$\Delta \Sigma m_j P_j$	Energiedifferenz					
		beob.	ber. mit Wertegruppen der Tabelle 6				
			4	4a	4b	4c	4d
Q 3 Methylhexan — Q 2 Methylhexan	$-3\,\alpha_3 + 8\,\alpha_4$	0·00	— 3·42	— 1·00	— 0·44	— 0·38	— 0·07
Q 4 Methylheptan — Q 3 Methylheptan	$-2\,\alpha_3 + 7\,\alpha_4$	—	— 1·73	— 0·50	— 0·26	— 0·22	— 0·03

Auf Grund dieser Zusammenstellung ist es möglich, die in Tabelle 7 zusammengestellten Absolutwerte der Wechselwirkungsglieder

der verschiedenen Wertereihen 4 bis 4d einer ungefähren Prüfung zu unterziehen. Es ist nämlich kaum zu erwarten, daß nach den bisherigen vergeblichen Bemühungen, gesicherte Unterschiede zwischen den Verbrennungswärmen solcher höherer Isomere festzustellen, solchen α_1- bis α_4-Werten Berechtigung zuzusprechen ist, die für unsere beiden gegebenen Bestimmungsgleichungen schon Werte von mehreren kcal ergeben. Im Gegenteil erscheint es demnach gerade wahrscheinlich, daß wir nur mit geringen Unterschieden zu rechnen haben, Energien, die nur Bruchteile einer kcal betragen. Wir sind somit in der Lage anzunehmen, daß die Wertegruppen 4b bis 4d, am wahrscheinlichsten letztere, diesen hier — natürlich auch allen früher — gemachten Forderungen und der beobachteten Differenz am ehesten entspricht. Diese Ansicht findet weitere Bestätigung durch die bei Zugrundelegen der Wertegruppe 4d aus den $\Delta Q_{x_{bb}}$ berechneten γ_1; γ_2; γ_3 ($\gamma_4 = 0{\cdot}0$). Diese stellen die wahrscheinlichsten Absolutwerte dar, ebenso ergibt sich für 4d — wie der Vergleich mit den Wertegruppen 3 und 4 zeigt — die beste Beschreibung konstitutiver Einflüsse bei den aliphatischen Alkoholen, wie etwa die relativ gute Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter homologer Differenz in Tabelle 8 ausweist. Auf die Frage, wie sich nun die Aufteilung der Valenzenergie in Haupt- und Nebenvalenzbeträge im Bindungsenergieschema auswirken wird, werden wir erst Auskunft im Anschluß an eine eingehende Diskussion des Bindungsenergieschemas erwarten dürfen.

Zusammenfassung.

Die Betrachtung der Verbrennungswärmenabweichungen als Maß des Substitutionseinflusses in homologen Paraffinen und Alkoholen ergibt:

1. die Aufstellung einer quantitativen energetischen Valenzdefinition,

2. den qualitativen Nachweis innermolekularer Wechselwirkungen in den homologen Alkoholen und

3. die halbempirische Berechnung innermolekularer Wechselwirkungen für die aliphatischen Alkohole und Paraffine.

Über die Übertragung dieser an den homologen Differenzen gewonnenen Vorstellungen auf den Zerlegungsmechanismus der atomaren Bildungswärmen wird demnächst berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. Kuhn danke ich für das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegengebracht hat.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern.

III. Mitteilung. Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte.

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 398.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 39.)

Im ersten Teil der Arbeit wird eine Anzahl SiO_2-haltiger binärer und pseudobinärer Systeme behandelt, deren Mischungen im glasigen Zustand aus besonderen strukturellen Gründen keine nennenswerten Packungseffekte zeigen.

Der zweite Teil der Arbeit bringt die experimentellen Ergebnisse an den Systemen $B_2O_3 - As_2O_3$, $B_2O_3 - Sb_2O_3$, Piperin — Phenolphthalein und Piperin — SbJ_3 im glasigen Zustand. Bei diesen Systemen wird ebenfalls, mit Ausnahme des Systems $B_2O_3 - Sb_2O_3$, Linearität — also Additivität — der Molvolumina gefunden. Gleichzeitig setzt sich auch die Molrefraktion der Gläser bei den drei ersten Systemen additiv aus den Refraktionsinkrementen der reinen Komponenten zusammen; beim System Piperin — SbJ_3 treten dagegen deutliche Polarisationseffekte auf.

In der II. Mitteilung[1]) ist vom Verfasser eine größere Anzahl pseudobinärer SiO_2-haltiger Systeme besprochen worden, bei deren Gläsern infolge ihres besonderen Feinbaues einfache Additivität der Molrefraktion auftrat. Die dort erörterten besonderen strukturellen Eigenschaften ließen erwarten, daß bei den Volumina dieser Glasreihen keine oder höchstens nur sehr geringe Packungseffekte auftreten würden. Da es sich bei der vorgenommenen Wahl der Komponenten um pseudobinäre Mischungen handelt, so muß sich bei diesen Glasreihen ein Fehlen von Packungseffekten — also eine Additivität der Molvolumina — durch lineare Abhängigkeit der letzteren von der Zusammensetzung zu erkennen geben.

---

[1]) Vgl. auch E. Kordes: a) I. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1 bis 38. b) Glastechn. Ber. **17** (1939) 65 bis 76. c) II. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 119.

In Fig. 1 sind die Molvolumina folgender binärer bzw. pseudobinärer Glassysteme graphisch dargestellt:

Kurve a: $CaSiO_3 - Na_2SiO_3$
Kurve b: $CaSi_2O_5 - Na_2Si_2O_5$
Kurve c: $Pb_2SiO_4 - Pb_3(BO_3)_2$
Kurve d: $CaAl_2Si_2O_8 - NaAlSi_3O_8$
Kurve e: $SiO_2 - B_2O_3$
Kurve f: $MgSiO_3 - CaSiO_3$.

Die zugehörigen Einzelangaben zum System $SiO_2 - B_2O_3$, denen die Messungen der Dichte von A. Cousen und W. E. S. Turner[1]) zugrunde liegen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Das System $B_2O_3 - SiO_2$ im glasigen Zustand.
Nach Messungen von A. Cousen und W. E. S. Turner.

Gew.-% SiO_2	Mol-% SiO_2	S_{25°	v	MV	$\frac{MV_{gef.}}{MV_{addit.}}$
0	0	1·8453	0·542	37·77	1·000
6·46	5·63	1·8599	0·538	37·11	0·999
9·99	8·74	1·8682	0·535	36·85	1·000
14·81	13·0	1·8838	0·531	36·32	0·998
24·45	21·85	1·9135	0·522	35·23	0·993
38·03	34·66	1·9608	0·510	33·82	0·991
45·51	41·95	1·9865	0·503	33·05	0·991
52·17	48·5	2·0031	0·499	32·43	0·990
57·24	53·6	2·0224	0·494	31·90	0·993
100	100	2·21	0·452	27·25	1·000

Die Molvolumina der übrigen Systeme mit Ausnahme des Systems $Pb_2SiO_4 - Pb_3(BO_3)_2$, das vom Verfasser untersucht wurde (vgl. II. Mitteilung), sind der Literatur entnommen und bereits in den zugehörigen Tabellen der II. Mitteilung mit angeführt. Dort sind auch die benutzten Literaturquellen zu finden.

Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, haben wir in den Systemen $Ca(SiO_3) - Na_2(SiO_3)$ (a), $Ca(Si_2O_5) - Na_2(Si_2O_5)$ (b) und $Ca(Al_2Si_2O_8) - Na(AlSi_3O_8)$ (d) für alle Konzentrationen strenge Additivität der Molvolumina. Im System $Mg(SiO_3) - Ca(SiO_3)$ zeigen die Gläser mittlerer Mischungen eine gerade noch merkliche, sehr geringe Volumenverminderung, die jedoch bereits nahezu innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt.

[1]) A. Cousen und W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technology **12** (1928) 169 bis 190.

Das jeweilige silicatische „Gittergerüst", in dessen Zwischenräumen die basischen Kationen (nach ZACHARIASEN und WARREN) eingelagert werden, bleibt in diesen Glassystemen unverändert erhalten, bzw. es ändert sich, wie im System $Ca(Al_2Si_2O_8)-Na(AlSi_3O_8)$ in seiner Volumenbeanspruchung höchstwahrscheinlich ebenfalls additiv. Aus diesem Grunde treten bei diesen binären Glasreihen keine nennenswerten Packungseffekte auf, so daß die Volumenkurven praktisch einen linearen Verlauf zeigen.

Die Gläser des Systems $SiO_2-B_2O_3$ müssen, wenn man von den besonders durch W. H. ZACHARIASEN[1]) und B. E. WARREN[2]) aufgeklärten Strukturen der reinen SiO_2- bzw. B_2O_3-Gläser ausgeht (vgl. I. Mitteilung), teils aus SiO_4-Tetraedern, teils aus BO_3-Dreiecken aufgebaut sein. Hierbei sind für die Struktur dieser Glasmischungen drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

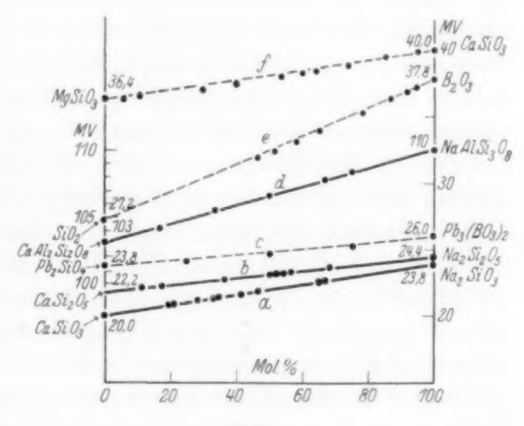


Fig. 1.

a) Die BO_3-Dreiecke sind derart zwischen den SiO_4-Tetraedern untergebracht, daß die O-Atome, die sich im reinen SiO_2-Glas sämtlich zwischen zwei Si-Atomen befinden, also „Brücken" zwischen zwei benachbarten SiO_4-Tetraedern bilden (O^{Si}-Atome), in dem Maße wie B_2O_3 hinzukommt, zu „Brücken-Sauerstoffatomen" zwischen einem SiO_4-Tetraeder und einem BO_3-Dreieck werden ($O^{Si,\,B}$-Atome).

b) Die BO_3-Dreiecke drängen sich nicht, wie bei a, zwischen die einzelnen SiO_4-Tetraeder, sondern man hat kleine Bereiche von B_2O_3-Glas neben solchen, die der Struktur nach reines SiO_2-Glas darstellen. In diesem Fall würden die $SiO_2-B_2O_3$-Gläser vom Standpunkt des Feinbaues heterogene Gläser darstellen.

[1]) W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3841 bis 3851.

[2]) B. E. WARREN, Z. Kristallogr. **86** (1933) 349. B. E. WARREN, H. CRUTTER und O. MORNINGSTAR, J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 204.

c) Die $SiO_2-B_2O_3$-Gläser bilden ihrem Feinbau nach ein Gemisch der Strukturen a und b.

Im Fall der Struktur b, die z. B. zu Beginn des Schmelzens eines Gemisches von SiO_2- und B_2O_3-Glas stets vorhanden sein wird und sich, solange die Inhomogenitäten noch grob sind, durch Schlierenbildung bemerkbar macht, dürften keine merklichen Packungseffekte an den fertigen, im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen bzw. ihren Gläsern auftreten. Aus den Messungen von Cousen und Turner bzw. aus der Kurve e der Fig. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß bei den fertigen, getemperten $SiO_2-B_2O_3$-Gläsern ein negativer Packungseffekt auftritt, der seiner Größe nach die Fehlergrenzen der Messungen durchaus übersteigt. Hieraus ist zu schließen, daß bei Gleichgewicht mindestens ein erheblicher Teil der mit dem B_2O_3-Gehalt dem SiO_2-Glas zugeführten O-Atome als $O^{Si, B}$-Atome am Aufbau dieser Gläser teilnehmen. Es wird also ein Teil der SiO_4-Tetraeder nicht allseitig mit anderen SiO_4-Tetraedern verknüpft, sondern teilweise durch gemeinsame O-Atome mit BO_3-Dreiecken verbunden sein. Hierbei können, wie auch in gewöhnlichen Gläsern aus SiO_2 und basischen Oxyden MO bzw. M_2O[1]) gewisse Packungseffekte auftreten. Wegen der zu erwartenden besonderen Struktur der $SiO_2-B_2O_3$-Gläser waren hier allerdings, wie die Messungen von Cousen und Turner auch bestätigt haben, im Höchstfall nur sehr geringe Packungseffekte zu erwarten. Die gefundenen Molvolumina betragen im Konzentrationsbereich der größten Packungseffekte, immer noch 99·0% desjenigen Volumens, das ohne Packungseffekte, also bei voller Additivität der Volumina, vorhanden sein müßte (letzte Spalte der Tabelle 1). Demgegenüber sinken die beobachteten Glasvolumina in den bereits in der II. Mitteilung behandelten Systemen $PbO-SiO_2$, $PbO-B_2O_3$ und $PbO-P_2O_5$ bis auf bzw. 89, 82 und 84% des additiven Wertes.

Im System $Pb_2(SiO_4)-Pb_3(BO_3)_2$ tritt, wie aus der Kurve c zu erkennen ist (Fig. 1), ebenfalls ein geringer, aber immerhin noch deutlich bemerkbarer negativer Packungseffekt auf. Im Konzentrationsbereich der stärksten Volumverminderung erreicht das Glasvolumen aber noch 99% des additiven Volumens. Die Gläser dieser binären Reihe bestehen höchstwahrscheinlich, entsprechend ihren

[1]) Vgl. die II. Mitteilung und ebenso auch W. Biltz, Fr. Weibke und L. Schrader-Traeger, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 253.

beiden Komponenten, die Orthoverbindungen darstellen, aus freien (SiO_4)-Tetraedern und (BO_3)-Dreiecken, die nur von den eingelagerten positiven Bleiatomen zusammengehalten werden. Die Kombination von SiO_4-Tetraedern mit BO_3-Dreiecken läßt hier praktisch gleich große Packungseffekte auftreten, wie in dem vorhin behandelten System $SiO_2-B_2O_3$.

Die in dieser Mitteilung bisher besprochenen Beispiele von Glasreihen ohne größere Packungseffekte waren alles SiO_2-haltige Gläser, die ihrer Struktur nach mit den typischen Koordinationsgittern zahlreicher Silicate und Salze vergleichbar sind. Bei Gläsern mit Koordinationsstruktur, die aus SiO_2 oder B_2O_3 und basischen Oxyden bestehen, treten, wie bereits erwähnt wurde, in der Regel deutliche Packungseffekte auf. Mischt man derartige binäre „Koordinationsgläser" untereinander, so können, wie die oben behandelten Beispiele gezeigt haben, bestimmte pseudobinäre Glasreihen vorausgesagt werden, innerhalb welcher aus besonderen strukturellen Gründen keine nennenswerten Packungseffekte auftreten.

Letzteres wird man auch besonders häufig bei Glasmischungen erwarten können, deren Komponenten typische Molekülstrukturen besitzen, z. B. bei Glasmischungen aus organischen Verbindungen, oder auch bei Mischungen, deren eine Komponente eine Koordinationsverbindung, die andere dagegen eine Molekülverbindung darstellt. Einige Beispiele solcher nichtsilicatischer Gläser sollen nunmehr besprochen werden.

Gläser des Systems $B_2O_3-As_2O_3$.

B_2O_3 liefert nach Zachariasen und Warren ein typisches Koordinationsglas. As_2O_3 (bzw. As_4O_6) ist in mancherlei Hinsicht zu den Verbindungen mit Molekülstruktur zu rechnen. Im regulär kristallisierenden Arsenolith sind im Gitter As_4O_6-Moleküle erkennbar. Jedes As-Atom ist von $3+3$ O-Atomen umgeben; der Abstand $As-O$ ist 2·01 bzw. 2·78 Å[1]). Hier kann man nur mit grober Annäherung von einer Dreierkoordination der Kationen sprechen, denn die Abweichung von der komplanaren Anordnung der drei O-Atome um ein As-Atom ist bereits sehr erheblich. Ob das As_2O_3-Glas, das bekanntlich recht leicht zu erhalten ist, Koordinations- oder Molekülstruktur besitzt, ist leider noch nicht untersucht. Sollte As_2O_3-Glas

[1]) Zitiert bei W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3841 bis 3851.

eine Koordinationsstruktur haben, so würde sein Feinbau fraglos eine gewisse Analogie zu dem des B_2O_3-Glases zeigen. Mischungen beider Komponenten würden daher bei der Glasbildung keine größeren Packungseffekte erwarten lassen. Letzteres würde jedoch ebenso auch für den Fall, daß As_2O_3-Glas Molekülstruktur besitzt, gelten. Unter beiden Voraussetzungen konnte mithin für diese Glasreihe reine Additivität, also Linearität, der Molvolumina erwartet werden. Da in den Glasmischungen von B_2O_3 und As_2O_3 bei beiden Strukturannahmen auch keine größeren zusätzlichen Polarisationseffekte auftreten können, so sollte in diesem System zugleich auch Linearität der Molrefraktionen vorhanden sein. Beide Erwartungen wurden durch die Messungen des Verfassers bestätigt.

Tabelle 2. Das System $B_2O_3-As_2O_3$ im glasigen Zustand.

Gew.-% As_2O_3	Mol-% As_2O_3	n_D	$S^{4°}_{20°}$	MV	MR
0	0	1·463	1·833	38·0	10·45
57·6[1]	32·3	1·583	2·563	43·4	14·5
74·0[1]	50·0	1·648	2·900	46·1	16·8
90·5[1]	77·0	1·732	3·327	50·6	20·2
100	100	1·799	3·702	53·5	22·8
		(1·797)	(3·646)	54·25 extrap.	23·1 extrap.

Vom System $B_2O_3-As_2O_3$ wurden Gläser der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung hergestellt[2]). Der As_2O_3-Gehalt der Gläser wurde nach dem Schmelzen durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. $KBrO_3$-Lösung ermittelt. Die Gläser mit 32·3 und mit 50·0 Mol-% As_2O_3 wurden im offenen Pt-Tiegel erschmolzen, wobei sich allerdings große Mengen As_2O_3 verflüchtigten. Die Gläser mit 77·0 und 100 Mol-% As_2O_3 wurden in einem Pt-Tiegel, der sich in einer kleinen Stahlbombe befand, bei 765° bzw. 810° C geschmolzen. Die Bombe wurde in einem kalten Luftstrahl möglichst schnell abgekühlt. Während die B_2O_3-haltigen Gläser noch merklich schlierig waren, ergab das bis 810° erhitzte reine As_2O_3 ein schlierenfreies Glas.

Das käufliche, meist trübe glasige As_2O_3 ist in klaren Stücken vollkommen farblos. Die $B_2O_3-As_2O_3$-Gläser sind dagegen bereits bei einem Gehalt von 32·3 Mol-% As_2O_3 schwach gelblich, bei 77·0 Mol-% As_2O_3 sogar deutlich gelb. Da die Mischungen mit B_2O_3

[1]) Analysiert. [2]) Die Ausgangsmaterialien waren geschmolzenes B_2O_3, chemisch rein (Merck) und glasiges As_2O_3 pro anal. (Kahlbaum).

bei etwa 800° geschmolzen wurden, lag die Vermutung nahe, daß auch reines As_2O_3-Glas, das von höheren Temperaturen abgeschreckt wird, gelblich ist. Ein in der Stahlbombe bei 540° geschmolzenes reines As_2O_3-Glas war nach schnellem Abkühlen farblos; seine Lichtbrechung betrug $n_D = 1{\cdot}816$, während an einem käuflichen, nahezu klaren und ebenfalls farblosen Stück As_2O_3-Glas (pro anal.) $n_D = 1{\cdot}824$ gefunden wurde. Das bis 810° in der Stahlbombe erhitzte reine As_2O_3 ergab nach schnellem Abkühlen der Bombe im Luftstrom ein merklich gelbes Glas. Dieses Glas ergab $n_D = 1{\cdot}799 \pm 0{\cdot}003$. Reines As_2O_3 zeigt also wie zahlreiche andere farblose Substanzen bei höheren Temperaturen eine deutlich erkennbare Absorption im Blau. Diese Absorptionsfähigkeit bleibt in den offenbar zäheren B_2O_3-haltigen Schmelzen beim Unterkühlen zum Glas leichter erhalten als beim reinen As_2O_3.

Die Gläser des Systems $B_2O_3 - As_2O_3$ sind chemisch wenig resistent; sie werden bereits durch Wasser alle leicht getrübt. Die für die Bestimmung der Lichtbrechung erforderlichen Prismen, wurden deshalb zunächst in Xylol und dann trocken geschliffen. Das Polieren der Prismen mußte ebenfalls trocken vorgenommen werden.

Beim reinen As_2O_3-Glas hängen die physikalischen Eigenschaften offenbar erheblich von den Herstellungsbedingungen (Temperatur, Druck, Abkühlungsbedingungen u. a. m.) ab. So ergaben zwei sehr kleine Prismen von deutlich gelbem Glas der bis 810° erhitzten reinen As_2O_3-Probe die Lichtbrechung 1·799. Ein Teil derselben Schmelze war an den Wandungen des Tiegels in dünnerer Schicht vollkommen farblos zu Glas erstarrt. Das mittlere spezifische Gewicht der gesamten Glasmenge betrug 3·702, während einige ausgesuchte Glaskörner allein den Wert 3·712 ergaben[1]). Das spezifische Gewicht von reinem As_2O_3-Glas schwankt also innerhalb ein und derselben Schmelze recht erheblich.

In der Tabelle 2 sind die an dieser Glasreihe erhaltenen Meßergebnisse zusammengestellt[2]); Fig. 2 gibt die Ergebnisse graphisch wieder. Während die n_D-Kurve und die S-Kurve einen zur Konzentrationsachse leicht konkav gekrümmten Verlauf haben, sind die zugehörigen Kurven der Molvolumina und der Molrefraktionen, wie zu erwarten war, bei diesen Gläsern über das gesamte System

[1]) Das spez. Gewicht wurde in Benzol bestimmt. [2]) Die benutzten Molekulargewichte waren $B_2O_3 = 69{\cdot}64$ und $As_2O_3 = 197{\cdot}92$.

deutlich linear. Die geradlinige Extrapolation dieser Geraden ergibt für das Molvolumen und für die Molrefraktion von reinem As_2O_3-Glas, das etwa denselben Abkühlungszustand besitzt wie die unter ähnlichen Bedingungen erschmolzenen B_2O_3-haltigen Gläser, den Wert 54·25 cm³ bzw. 23·1; mit diesen Werten erhalten wir $S = 3·646$ (gemessen im Mittel 3·702) und $n_D = 1·793$ (gemessen 1·799). Diese durch Extrapolation erhaltenen Werte sind in den Tabellen 2 und 3 beim reinen As_2O_3-Glas neben den experimentell gefundenen mit angeführt.

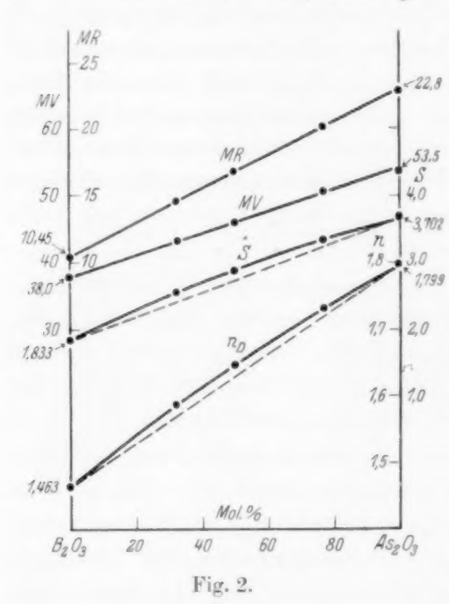


Fig. 2.

Das Experiment hat mithin bei den $B_2O_3 - As_2O_3$-Gläsern die für das gesamte System erwartete Additivität sowohl der Molvolumina als auch der Molrefraktionen voll bestätigt.

Sollte dem Arsentrioxyd in den Gläsern statt der Formel As_2O_3 die Molekulargröße As_4O_6 zukommen, so würde hierdurch an der Linearität der Volumen- und der Molrefraktionskurve nichts geändert; die beiden Geraden würden nur eine bedeutend stärkere Neigung zur x-Achse haben, da die zugehörigen Werte des reinen As_4O_6 doppelt so groß als beim As_2O_3 sind.

Anschließend seien in Tabelle 3 noch die hier in Frage kommenden physikalischen Eigenschaften der beiden kristallisierten Formen und des Glases von reinem Arsentrioxyd (bezogen auf die Molekulargröße As_2O_3) wiedergegeben.

Den in Klammern gesetzten Werten liegt die am natürlichen Mineral gemessene Lichtbrechung zugrunde.

Falls die von E. S. LARSEN für das natürliche Mineral Arsenolith angegebene Lichtbrechung von 1·755 auch für chemisch reines As_2O_3 gilt, so hat das As_2O_3-Glas eine höhere Lichtbrechung als die regulär kristallisierende Form. Die recht erheblichen Unterschiede in der Molrefraktion der drei Phasen sind möglicherweise zum Teil

Tabelle 3. Eigenschaften von reinem As_2O_3.
(Molekulargewicht = 197·92.)

	n_D	n_{Mittel}	S	MV	MR	Beobachter
			Claudetit, monoklin			
Natürl.	γ = 2·01, β = 1·92, α = 1·871	1·936	3·85 p.	51·4	24·56	E. S. LARSEN, S. 142 [1])
Künstl.	—	(1·936)	3·85 p.	51·4	(24·56)	A. N. WINCHELL, S. 34 [2])
Künstl.	—	(1·936)	3·851 r.	51·4	(24·56)	LANDOLT-BÖRNSTEIN [3])
			Arsenolith, regulär			
Natürl.	—	1·755	3·70	53·5	21·77	E. S. LARSEN, S. 56 [1])
Künstl.	—	(1·755)	3·874 p.	51·1	(20·80)	Literatur, vgl. F. LIHL [4])
Künstl.	—	(1·755)	3·877 r.	51·0	(20·77)	F. LIHL [4])
			Glas			
Künstl.	—	1·797	3·646	54·25	23·15	extrapoliert, E. KORDES
Künstl.	—	1·799	3·702	53·5	22·8	gemessen, E. KORDES
Künstl.	—	—	3·703	53·5	—	G. TAMMANN u. E. JENKEL [5])

durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von reinem As_2O_3 und durch chemische Verunreinigungen in den Mineralien verursacht.

Gläser des Systems $B_2O_3-Sb_2O_3$.

Antimontrioxyd zeigt in seinen Eigenschaften mancherlei Analogien zu seinem niederen Homologen, dem Arsentrioxyd. Es ist im kristallisierten Zustand ebenfalls polymorph, die Kristallstruktur des regulären Sb_2O_3 stimmt mit der von regulärem As_2O_3 überein [6]), beide sublimieren leicht und neigen zur Bildung von Molekülen der Formel M_4O_6. In chemischer Hinsicht zeigt jedoch Sb_2O_3 bereits etwas basischere Eigenschaften als As_2O_3. Außerdem bleibt As_2O_3 leicht glasig, während man reines Sb_2O_3 bisher noch nicht mit Sicherheit im glasigen Zustand erhalten hatte. Allerdings hat W. H. ZACHARIASEN [7]) bereits 1932 in seiner grundlegenden Arbeit über den Fein-

[1]) E. S. LARSEN und H. BERMAN, The microscopic determination of the nonopaque minerals. 2. Aufl. Washington 1934. [2]) A. N. WINCHELL, The optic and microscopic characters of artificial minerals. Madison 1927. [3]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. IIa. S. 214. [4]) F. LIHL, Z. Kristallogr. **81** (1932) 142 bis 147. [5]) G. TAMMANN und E. JENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 417. [6]) P. EWALD, Handbuch der Physik, Bd. XXIV. S. 344. [7]) W. H. ZACHARIASEN, loc. cit.

bau von Gläsern die Erwartung ausgesprochen, daß auch reines Sb_2O_3 (ebenso wie auch reines Ta_2O_5[1]) in der Lage sein dürfte, glasig zu bleiben.

Wegen all dieser Analogien und Unterschiede zwischen Sb_2O_3 und As_2O_3 wurden auch die Gläser des Systems $B_2O_3 - Sb_2O_3$ in diese Untersuchung mit einbezogen. Sämtliche Gläser wurden im Platintiegel erschmolzen. Als Ausgangsmaterialien dienten geschmolzenes chemisch reines B_2O_3 (Merck) und chemisch reines Sb_2O_3 (Kahlbaum). Bis zu mittleren molaren Sb_2O_3-Gehalten blieben die Schmelzen leicht glasig, die Sb_2O_3-reichen Schmelzen mußten jedoch abgeschreckt werden, da sie sonst zu leicht entglasten. Während ein Glas mit 31 Mol-% Sb_2O_3 noch farblos war, ergab eine Schmelze mit 50 Mol-% Sb_2O_3 bereits ein hellzitronengelbes Glas. Mit zunehmendem Sb_2O_3-Gehalt wurde die Gelbfärbung etwas intensiver. Die Gläser dieses Systems sind chemisch wenig widerstandsfähig und werden schon durch Wasser angegriffen.

Tabelle 4. Das System $B_2O_3 - Sb_2O_3$ im glasigen Zustand.

Gew.-% Sb_2O_3	Mol-% Sb_2O_3	n_D	$S^{4°}_{20°}$	MV	MR	$\frac{MV_{gef.}}{MV_{addit.}}$
0·0	0·0	1·463	1·833	38·0	10·45	1·000
44·8[2])	16·2	1·594	2·639	40·1	13·59	0·979
65·5[2])	31·2	1·701	3·312	41·9	16·22	0·960
80·9[2])	50·3	1·839	4·023	45·1	19·93	0·956
86·1[2])	59·7	1·895	—	—	—	—
90·8[2])	70·2	1·953	4·537	49·7	24·05	0·977
93·7[2])	78·0	2·001	4·735	51·3	25·64	0·982
100	100	2·090 ±0·003	$\gtrsim$5·179	$\lesssim$56·3	$\lesssim$29·76	1·000

Tabelle 4 enthält die an den Gläsern dieses Systems erzielten Ergebnisse. Bei sämtlichen Gläsern wurde der Sb_2O_3-Gehalt nach dem Erschmelzen durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. $KBrO_3$-Lösung bestimmt. Das spezifische Gewicht der Gläser wurde in Benzol gemessen[3]).

Nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen gelang es schließlich, auch reines Sb_2O_3 im glasigen Zustand zu erhalten. Hierzu wurde ein kleiner Streifen Platinblech an einem Ende zu einem flachen Keil umgefaltet, dieser mit Sb_2O_3-Pulver teilweise gefüllt, dann in einer

---

[1]) Ta_2O_5 ist neuerdings von G. W. Morey glasig erhalten worden; United States Patent Office (1939) Nr. 2150694. [2]) Analysiert. [3]) Die benutzten Molekulargewichte waren $B_2O_3 = 69·64$ und $Sb_2O_3 = 291·6$.

kleinen oxydierenden Flamme auf Rotglut erhitzt und das geschmolzene Sb_2O_3 mit dem Platinblech schnell in Quecksilber abgeschreckt. Hierbei blieb der dünnere Teil des Sb_2O_3-Keiles glasig. Durch vielfaches Wiederholen dieses Vorganges und Auslesen der erstarrten Stücke unter dem Mikroskop wurde schließlich 0·1 g klares Sb_2O_3-Glas erhalten. Die Lichtbrechung desselben wurde durch Einbetten in Piperin-SbJ_3-Glas mit Hilfe der Beckeschen Linie bestimmt. Die Lichtbrechung des Piperin-SbJ_3-Glases wurde hierfür nach der Methode der Minimalablenkung ermittelt. Das spezifische Gewicht wurde in Benzol bestimmt. Da die Glassplitter zum Teil wenige Bläschen enthielten, so dürfte das gemessene spezifische Gewicht trotz sorgfältigen Pulverns vermutlich etwas zu niedrig gefunden sein. Wie auf Grund der bereits erwähnten Gelbfärbung der $B_2O_3-Sb_2O_3$-Gläser zu erwarten war, ist das durch Abschrecken gewonnene reine Sb_2O_3-Glas meist deutlich organgegelb. Bekanntlich verfärbt sich das bei gewöhnlicher Temperatur weiße Kristallpulver von Sb_2O_3 beim Erhitzen ebenfalls nach gelb.

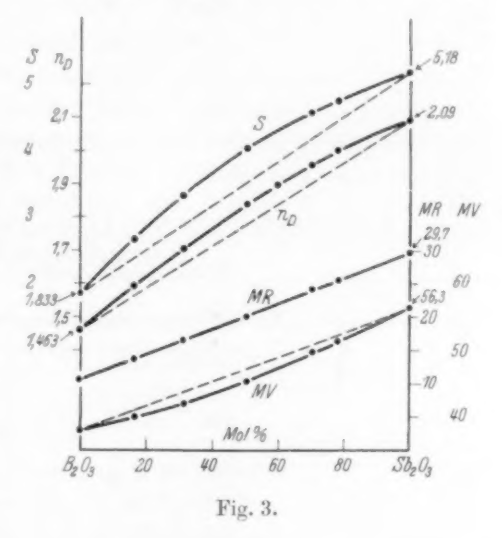


Fig. 3.

Die Gelbfärbung des Sb_2O_3-Glases entspricht mithin einem Unterkühlungszustand dieses Stoffes. In dieser Hinsicht verhält sich Sb_2O_3 ähnlich dem As_2O_3, jedoch ist die Verfärbung beim Sb_2O_3 erheblich intensiver.

In den entglasten Partien des Sb_2O_3-Glases konnten unter dem Mikroskop fast immer gleichzeitig Kriställchen sowohl des regulären Senarmontits als auch des rhombischen Valentinits beobachtet werden.

In Fig. 3 sind die an diesem System gewonnenen Meßergebnisse graphisch wiedergegeben. Während wir bei der Molrefraktion die erwartete strenge Additivität über das gesamte System finden (die Kurve der Molrefraktionen bildet eine Gerade), verrät die etwas

durchhängende Kurve der Molvolumina, daß bei den Gläsern dieser Reihe im Gegensatz zum System $B_2O_3-As_2O_3$, wenn auch keine starken, so immerhin deutlich erkennbare negative Packungseffekte auftreten. Bei 50·3 Mol-% Sb_2O_3 beträgt das Molvolumen des Glases nur 95·6% des additiv berechneten (letzte Spalte der Tabelle 4). Hierin äußert sich offenbar der etwas basischere Charakter des Sb_2O_3 gegenüber dem As_2O_3. Das Sb^{3+} übernimmt in diesen Gläsern höchstwahrscheinlich wenigstens teilweise die Rolle von in den Zwischenräumen des BO_3-Gerüstes eingelagerten basischen Kationen.

Ebenso wie im System $B_2O_3-As_2O_3$ würde auch hier die Annahme von Sb_4O_6-Molekülen in den Gläsern des Systems $B_2O_3-Sb_2O_3$ an der Linearität der Molrefraktionskurve nichts ändern, nur würde dann die Kurve einen zur x-Achse steileren Verlauf haben.

Wie im System $B_2O_3-As_2O_3$, so seien auch hier in Tabelle 5 die für diese Arbeit in Betracht kommenden Eigenschaften von reinem Sb_2O_3 zusammengestellt.

Tabelle 5. Eigenschaften von reinem Sb_2O_3.
(Molekulargewicht 291·6.)

	n_D	$n_{D\,\text{Mittel}}$	S	MV	MR	Beobachter
			Valentinit, rhombisch, stabil $> 573^\circ$ C			
Natürl.	$\gamma = 2·35$ $\beta = 2·35$ $\alpha = 2·18$	2·292	5·57	52·3	30·7	E. S. Larsen, S. 211[1]
Künstl.	—	(2·292)	5·76 p.	50·6	(29·7)	L. J. Spencer[2]
		(2·292)	5·778 p.	50·5	(26·6)	Boullay[3]
			Senarmontit, regulär, stabil $< 573^\circ$ C			
Natürl.	—	2·087	5·2	56·1	29·6	E. S. Larsen, S. 62[1]
Künstl.	—	(2·087)	5·19 p.	56·2	(29·6)	A. Simon[4]
Künstl.	—	(2·087)	5·49 r.	53·1	(28·1)	A. Simon[4]
			Glas			
Künstl.	—	2·090	$\gtrsim 5·179$	$\lesssim 56·3$	$\lesssim 29·7$	E. Kordes

Beim Sb_2O_3 ist der Unterschied zwischen den gefundenen Molrefraktionen der drei Phasen bedeutend geringer als beim As_2O_3.

[1]) E. S. Larsen, loc. cit. [2]) L. J. Spencer, Mineral. Mag. **14** (1907) 331.
[3]) Boullay, vgl. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. III 1. S. 761.
[4]) A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927) 31 bis 40.

Auch hier dürfte ein Teil der abweichenden Werte durch chemische Verunreinigungen (bei den Mineralien) und durch die bekannten Schwierigkeiten bei der Herstellung definierter kristallisierter Sb_2O_3-Präparate[1]) verursacht sein. Wie beim As_2O_3 so hat auch beim Sb_2O_3 das Glas eine Lichtbrechung, die etwas höher bzw. nahezu gleich ist der Lichtbrechung der niedriger brechenden Kristallmodifikation. Da ein Kristall normalerweise unter Ausdehnung, also unter Verminderung der Dichte und ebenso auch der Lichtbrechung schmilzt, so liegt die Vermutung nahe, daß das Sb_2O_3-Glas in seinem Feinbau dem rhombischen Valentinit näher steht, als dem regulären Senarmontit. Der Valentinit ist nach M. J. BUERGER und ST. B. HENDRICKS[2]) aus ebenen Sb_2O_3-Netzen aufgebaut. Jedes O-Atom gehört gleichzeitig zwei Sb-Atomen an, so daß die einzelnen Sb_2O_3-Netze eine Art Koordinationsgitter darstellen, in dem jedes Sb-Atom von drei nächsten O-Atomen umgeben ist. Falls also das Sb_2O_3-Glas einen dem Valentinit ähnlichen Feinbau besitzt, so würde es ein Glas mit koordinationsähnlicher Struktur, also vergleichbar dem B_2O_3-Glas, sein. Der Senarmontit ist dagegen analog dem regulären As_2O_3, dem Arsenolith, aus Sb_4O_6-Molekülen aufgebaut[3]).

Gläser des Systems Piperin—Phenolphthalein.

Sowohl Piperin $C_{17}H_{19}O_3N$ als auch Phenolphthalein

$$\begin{array}{l} O - C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ CO \cdot C_6H_4 \end{array}$$

lassen sich bekanntlich leicht glasig erhalten. Zur Herstellung der Gläser wurden die feingepulverten Komponenten quantitativ eingewogen, sorgfältig gemischt und die Mischung auf dem Sandbad bei möglichst niedriger Temperatur unter ständigem Rühren homogen geschmolzen. Von dem zähflüssigen Glas wurden auf einer Porzellanplatte kleine blasenfreie Perlen gegossen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte in Wasser, in dem sich bei schnellem Arbeiten die Gläser nicht merklich änderten. Zur Bestimmung der Lichtbrechung wurde aus einer Perle durch schwaches Erwärmen zwischen zwei optisch planparallelen Glasplatten ein Prisma hergestellt und von diesen die Lichtbrechung nach der Methode der Minimalablenkung

[1]) Vgl. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927) 31 bis 40. [2]) M. J. BUERGER und ST. B. HENDRICKS, Z. Kristallogr. **98** (1938) 1 bis 30. [3]) EWALD, Handbuch der Physik, Bd. XXIV. S. 344. Vgl. auch O. HASSEL, Kristallchemie. Leipzig 1934. S. 96.

Tabelle 6. Das System Piperin—Phenolphthalein im glasigen Zustand.

Phenolphtalein		n_D	$S^{4°}_{20°}$	v	MV	MR
Gew.-%	Mol-%					
0	0	1·6846	1·192	0·839	239·3	90·9
15·0	13·66	1·6828	1·204	0·831	240·6	91·2
25·0	23·01	1·6802	1·220	0·820	240·0	90·7
40·0	37·41	1·6742	1·231	0·812	241·7	90·7
50·0	47·27	1·6691	1·237	0·808	243·0	90·7
60·0	57·35	—	1·253	0·798	242·6	—
70·0	67·65	1·6597	1·259	0·794	244·2	90·1
85·0	83·55	—	1·279	0·782	244·5	—
100	100	1·6446	1·295	0·772	245·7	89·0

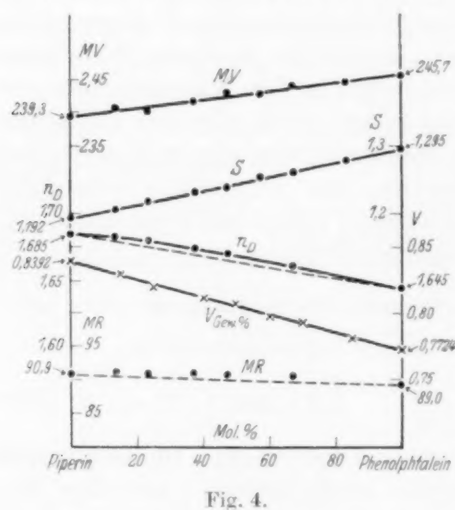


Fig. 4.

ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6 enthaltenund in Fig. 4 abgebildet. Bei Gläsern aus typischen Molekülverbindungen, die miteinander nicht reagieren und sich auch sonst nicht beeinflussen, sollte im allgemeinen strenge Additivität sowohl der Molvolumina als auch der Molrefraktionen vorhanden sein. Bei binären Glassystemen müßte sich die Additivität in der Linearität dieser Eigenschaften mit der molaren Zusammensetzung äußern. Im System Piperin—Phenolphthalein ist die Additivität der Molvolumina innerhalb der vorhandenen Streuung der Meßwerte, wie aus der obersten Kurve der Fig. 4 zu ersehen ist, tatsächlich erfüllt. Noch deutlicher erkennt man die gute Additivität der Molvolumina auf der Kurve des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Gewichtsprozenten (Kreuze), weil bei dieser Darstellung die an sich nur unbedeutende Streuung der gemessenen Werte nicht durch die großen Molekulargewichte der beiden Komponenten bei der Umrechnung auf Molvolumina künstlich vervielfältigt wird. Bei der Molrefraktion, die eine bedeutend empfindlichere physikalische Eigenschaft darstellt als das Molvolumen, macht

sich eine gerade noch außerhalb der Meßgenauigkeit liegende Abweichung von einer strengen Linearität bemerkbar; hier liegen die gefundenen Molrefraktionen der gemischten Gläser um ein geringes höher als die gestrichelt gezeichnete verbindende Gerade (unterste Kurve in der Fig. 4). Hieraus kann man schließen, daß Piperin und Phenolphthalein sich in ihren gemeinsamen Gläsern nicht vollkommen neutral zueinander verhalten, was bei ihrem chemischen Charakter auch nicht überraschen dürfte.

Verfasser fand für das spezifische Gewicht von glasigem Phenolphthalein bei 20° den Wert 1·295. G. TAMMANN und E. JENKEL[1]) geben für 16·8° den Wert 1·307 an. Die Differenz zwischen beiden Werten von 0·012 dürfte durch die verschiedenen Temperaturen und vielleicht auch durch Unterschiede in der Vorbehandlung der Gläser bedingt sein.

Gläser des Systems Piperin—SbJ_3.

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt eine aus zwei organischen Molekülverbindungen bestehende Glasreihe behandelt worden ist, war es nicht uninteressant, auch ein Glassystem näher zu untersuchen, das sich aus einer organischen und einer anorganischen Komponente zusammensetzt. Solcherlei Gläser lassen sich aus chemischen und physikalischen Gründen nur in sehr beschränkter chemischer Auswahl erschmelzen. Aus der Mineralogie kennen wir bereits seit längerer Zeit Gläser aus Piperin mit einem Zusatz von SbJ_3 und AsJ_3 oder in neuerer Zeit auch mit SbJ_3 ohne AsJ_3, die wegen ihres großen Lichtbrechungsbereiches (von $n_D = 1·685$ bis $2·09$) oft zur Bestimmung hochlichtbrechender Mineralien und anderer Stoffe benutzt werden. Die Gläser des Systems Piperin—SbJ_3 sollen uns hier nunmehr als Beispiel solch einer organisch-anorganischen Glasreihe dienen.

Die Gläser wurden im Prinzip in derselben Weise, wie beim System Piperin—Phenolphthalein beschrieben, hergestellt. Gläser mit mehr als etwa 80 bis 82 Gew.-% bzw. 70 bis 73 Mol-% SbJ_3 lassen sich auch bei schnellem Abkühlen kaum noch als vollkommen kristallfreie Gläser erhalten. Zugleich sind Gläser mit etwa 85 bis 90 Gew.-% SbJ_3 bereits nahezu undurchsichtig für Na-Licht; außerdem wird durch eine geringfügige Ausscheidung von SbJ_3-Kriställchen die Lichtbrechung des restlichen Glases sehr erheblich erniedrigt. Aus diesen Gründen wurde von den Gläsern mit 85 und 90 Gew.-%

[1]) G. TAMMANN und E. JENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929) 417.

SbJ_3 nur das spezifische Gewicht bestimmt, nicht aber auch die Lichtbrechung. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt und in Fig. 5 wiedergegeben. Bei den gemessenen Werten der Lichtbrechung stellte sich heraus, daß sie ausgezeichnet auf einer Geraden liegen, wenn man die molare Zusammensetzung der Gläser auf die Komponenten Piperin und Sb_2J_6 (statt SbJ_3) bezieht. Man erhält dann die in Fig. 5 bei der Kurve für n_D gestrichelt dargestellte Gerade mit den unterstrichenen Punkten. Die Extrapolation dieser Geraden ergibt für reines SbJ_3 eine Lichtbrechung von $n_D \approx 2{\cdot}39$. Die ausgezogene n_D-Kurve, die sich auf die molare Konzentration an SbJ_3 bezieht, ist berechnet unter der Annahme einer linearen n_D-Kurve für Mischungen von Piperin mit Sb_2J_6. Zahlreiche qualitativ hergestellte weitere Piperin-SbJ_3-Gläser, die in Tabelle 7 nicht aufgeführt sind, ergaben Lichtbrechungswerte, die sehr gut auf der berechneten gekrümmten n_D-Kurve lagen.

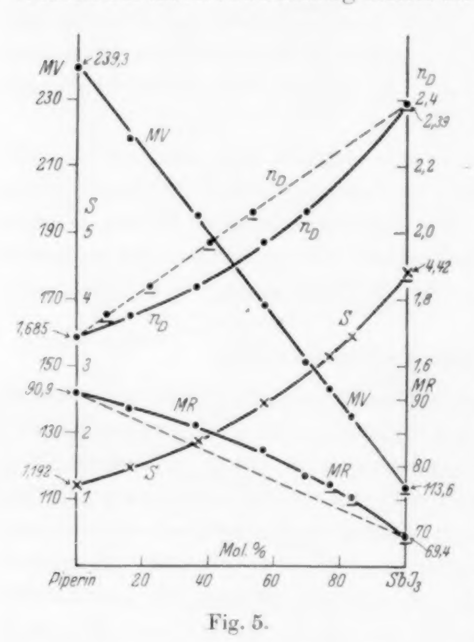


Fig. 5.

Tabelle 7. Das System Piperin—SbJ_3 im glasigen Zustand.

Gew.-% SbJ_3	Mol-% SbJ_3	n_D	$S^{4°}_{20°}$	v	MV	MR
0	0	1·6846	1·192	0·839	239·3	90·9
25·0	16·0	1·7460	1·466	0·682	218·0	88·4
50·0	36·2	1·8373	1·869	0·535	194·8	86·1
70·0	56·9	1·9705	2·440	0·410	168·0	82·3
80·0	69·4	2·060	2·893	0·346	150·9	78·4
85·0	76·6	(2·119)	3·148	0·318	143·5	77·2
90·0	83·6	(2·196)	3·46	0·289	134·9	75·5
100	100	(2·39)	(4·42)	(0·226)	(113·6)	(69·4)

Die gefundene Kurve der Molvolumina ergibt ausgezeichnet eine Gerade. Wir haben mithin auch bei diesen Gläsern, wie zu

erwarten war, strenge Additivität der Molvolumina über das gesamte System. Mit dem durch geringe Extrapolation erhaltenen Molvolumen von reinem SbJ_3 im glasigen Zustand (113·6 cm³) und der oben ebenfalls durch Extrapolation annähernd ermittelten Lichtbrechung ($n_D \approx 2{\cdot}39$) berechnen wir für reines glasiges SbJ_3 eine Molrefraktion von etwa 69·4 und ein spezifisches Gewicht von etwa 4·42. Diese durch Extrapolation erhaltenen physikalischen Konstanten sind in Tabelle 7 eingeklammert.

Während die Molvolumenkurve bei dieser Glasreihe vollkommen geradlinig verläuft, zeigen die Molrefraktionen dieser Gläser eine deutliche Abweichung von der Additivität. Die gefundenen Molrefraktionen sind bei mittleren Konzentrationen um 3 bis 4% höher, als additiv berechnet wird. Die Ursache dieser Abweichung ist vermutlich in erster Linie beim SbJ_3 zu suchen, dessen verhältnismäßig leicht polarisierbaren Atome in den Piperin enthaltenden Gläsern offenbar eine Deformation erleiden.

Zusammenfassung.

Überblickt man nochmals die zahlreichen in dieser Arbeit behandelten binären und pseudobinären Glassysteme, so kann man folgendes feststellen.

Wie auf Grund der von ZACHARIASEN und WARREN aufgestellten Struktur von typischen Koordinationsgläsern, wie B_2O_3, SiO_2 und Silicatgläsern, zu erwarten war, lassen sich bestimmte silicatische Glassysteme finden, bei denen infolge ihrer besonderen Struktur über das gesamte System strenge oder nahezu vollkommene Additivität der Molvolumina vorhanden ist. Bei diesen Mischungen treten also keine nennenswerten Packungseffekte auf.

Das Fehlen von solchen Packungseffekten ist besonders häufig bei Gläsern aus typischen Molekülverbindungen zu erwarten. Das als Beispiel untersuchte Glassystem Piperin—Phenolphthalein erbrachte eine Bestätigung dieser Erwartung.

Die Systeme $B_2O_3-As_2O_3$ und $B_2O_3-Sb_2O_3$, von denen noch unbekannt ist, ob sie reine Koordinationsgläser bilden oder ob in ihnen teilweise isolierte As_4O_6- bzw. Sb_4O_6-Moleküle vorhanden sind, zeigen ebenfalls keine bzw. nur geringe Abweichungen von der Additivität der Molvolumina.

In den gemischten organisch-anorganischen Gläsern des Systems Piperin—SbJ_3 wurde strenge Additivität der Molvolumina über das ganze System gefunden.

Bei den Systemen $MgSiO_3—CaSiO_3$, $CaAl_2Si_2O_8—NaAlSi_3O_8$, $Pb_2SiO_4—Pb_3(BO_3)_2$, $CaSi_2O_5—Na_2Si_2O_5$ und $CaSiO_3—Na_2SiO_3$[1], die alle typische Koordinationsgläser liefern, und ebenso bei den Systemen $B_2O_3—As_2O_3$ und $B_2O_3—Sb_2O_3$ ist neben dem Fehlen von nennenswerten Packungseffekten zugleich auch strenge Additivität der Molrefraktionen innerhalb der gesamten Systeme vorhanden.

In den Systemen Piperin—Phenolphthalein und Piperin—SbJ_3, die beide Gläser ohne jegliche Packungseffekte liefern, zeigt ersteres System zugleich auch nahezu Additivität der Molrefraktionen, während die Molrefraktionskurve im System Piperin—SbJ_3 eine deutlich zur x-Achse konkavê Krümmung hat, die auf nicht unbeträchtliche Polarisationseffekte hinweist.

[1] Vgl. hierzu die II. Mitteilung des Verfassers.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 101: Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$.

Von

W. Bacher und **J. Wagner.**

(191. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren der Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$ mit $X = Cl$, Br, J, C_6H_5, $H_2C:CH$ sowie das des Methylenchlorobromids mitgeteilt.

1. Methylenchlorobromid $Cl \cdot CH_2 \cdot Br$.

Die Substanz wurde nach HENRY[1]) aus Methylenchlorojodid (vgl. weiter unten) durch vorsichtiges Bromieren bei Zimmertemperatur hergestellt. Nachdem die berechnete Menge Brom verbraucht war, wurde noch auf 100° erwärmt. Nach dem Entfernen des ausgeschiedenen Jods mit wässeriger Thiosulfatlösung wurde das Reaktionsprodukt noch einige Male mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fraktioniert. $Kp._{760}$ 68·3° bis 69·9° (Lit. $Kp._{760}$ 68° bis 69°); $n_{D, 21·4} = 1·4860$.

Das Streuspektrum des Methylenchlorobromids ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die einzelnen Streulinien ν (in cm^{-1}) sind dabei der Reihenfolge nach numeriert eingetragen. Die Intensitäten I_1 bzw. I_2 beziehen sich auf die Aufnahmen Pl. 2919, m. F. C., $t = 5$, *Sp* st., *Ugd* s. bis m. bzw. Pl. 2911, m. F., $t = 10$, *Sp* st., *Ugd* m.

Die mit * gekennzeichneten Streulinien gehören zu einer Verunreinigung durch Methylenbromid. Nach unseren an Methylenbromojodid gewonnenen Erfahrungen dürfte es sich dabei nicht um eine durch die Belichtung bewirkte Umwandlung, sondern um ein bereits vorher entstehendes Nebenprodukt handeln, das sich vielleicht nur durch vielmaliges (und daher kostspieliges) Fraktionieren im Hochvakuum zur Gänze entfernen ließe.

Das Ergebnis der Infrarotmessungen EMSCHWILLERS und LECOMTES[2]) stimmt bis auf die von uns nicht gefundenen Frequenzen

---

[1]) L. HENRY, J. prakt. Chem. (2) **32** (1885) 431. [2]) G. EMSCHWILLER und J. LECOMTE, J. Physique Radium Serie 7, Nr. 4 (1937) 130.

Tabelle 1. Methylenchlorobromid.

Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung
1	*d* 4	—	24477	*k* — 228	23	*d* 3	5	22361	*e* — 577*
2	*d* 1	—	24284	*i* — 232	24	*b* 12	*b* 12	22336	*e* — 602
3	*d* 1	—	24123	*k* — 582*	25	*d* 1/2—1	*d* 0?	22306	*g* — 733
4	6—7	—	24100	*k* — 605					*e* — 632*
5	*d* 2	—	23978	*k* — 727	26	*bd* 1/2—1	*d* 0—1/2	22271	*f* — 724
6	*d* 2	—	23911	*i* — 605	27	*bd* 5	*bd* 5	22210	*e* — 728
7	00	—	23791	*i* — 725	28	*bd* 0—1/2	—	21905	*e* — 1033
8	*d* 0	—	23670	*k* — 1035	29	*d* 0—1/2	—	21853	*k* — 2852
9	*d* 1/2	—	23572	*k* — 1133	30	*d* 2	*d* 1—2	21810	*e* — 1128
10	*d* 2—3	*d* 1	23539	*e* + 601	31	*d* 7	*d* 1—2	21720	*e* — 1218
11	*d* 0—1/2?	—	23510	*e* + 572*					*k* — 2985
12	*d* 1—2	—	23475	*k* — 1230	32	*bd* 4	—	21651	*k* — 3054
13	*d* 4—5	—	23294	*k* — 1411	33	*d* 0	*d* 0—1/2	21592	*f* — 1403
14	*d* 1/2	00—0	23264	*g* + 225	34	*d* 5	*d* 4	21533	*e* — 1405 (*i*)
15	*d* 1/2	*d* 0—1/2	23219	*f* + 224	35	00	*d* 0	21499	*e* — 1439
16	*d* 8	10	23165	*e* + 227	36	*d* 0	—	21462	*i* — 3054
17	*d* 2	2	23107	*e* + 169*	37	*d* 00	—	20082	*e* — 2856
18	—	1/2	22817	*g* — 222	38	*d* 0	*d* 0	20010	*f* — 2989
19	3—4	*d* 4	22768	*f* — 227	39	4—5	5	19949	*e* — 2989
				e — 170*	40	—	1/2?	19874	*e* — 3064
20	*b* 12	12	22712	*e* — 226	41	5	8	18083	*c* — 225
21	*d* 1	1/2—1	22436	*g* — 603	42	—	*d* 1	17867	*a* + 602
22	*d* 3	*d* 3	22391	*f* — 604	43	*d* 5	10	17707	*c* — 601

$\Delta\nu = 226$ (12), 603 (b 12), 726 (b 5), 1034 (1/2), 1130 (2), 1224 (2), 1403 (2), 1443 (0?), 2854 (0), 2986 (5), 3054 (b 4).

bei 849 und 666 cm^{-1} mit unseren gut überein. Im Gebiet der $C \cdot Cl$- bzw. $C \cdot Br$-Valenzfrequenzen erhielten die beiden Autoren statt zwei vier Frequenzen, nämlich 602, 636, 666 und 724 cm^{-1}, deren Deutung ihnen Schwierigkeiten bereitet. Nach unseren Messungsergebnissen gehören nur $\Delta\nu = 602$ und 724 zu Grundschwingungen des Methylenchlorobromidmoleküls. $\Delta\nu = 636$ entspricht der antisymmetrischen Valenzschwingung im Methylenbromid, dessen symmetrische mit $\Delta\nu = 576$ möglicherweise (Fig. 5 der Lecomteschen Arbeit gibt hierüber keine Auskunft) schon außerhalb des in diesem Falle erfaßten Meßbereiches liegt. Für die Absorptionsstelle $\Delta\nu = 666$ wissen aber auch wir keine Erklärung.

2. Methylenchlorojodid $Cl \cdot CH_2 \cdot J$.

Da die Darstellung der Verbindung aus Methylenjodid und Chlorjod nach Sakurai[1]) zu geringe Ausbeuten lieferte, wurde die Substanz nach Henry[2]) aus äquimolaren Mengen Methylenchlorid und Natrium-

[1]) J. Sakurai, J. chem. Soc. London **47** (1885) 198. [2]) L. Henry, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** (1891) Ref. 74.

jodid in absoluter methylalkoholischer Lösung durch siebenstündiges Erhitzen auf 130° im Bombenrohr erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, danach mit Chlorcalcium getrocknet und nach der Entfärbung mit frisch reduzierten Kupferspiralen (in der Wärme) fünfmal fraktioniert. $Kp._{760}$ 108·7° bis 109·3° (Lit. Kp. 109° bis 109·5°); $n_{D, 17} = 1·5875$.

Tabelle 2. Methylenchlorojodid.

Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung
1	*d* 0	—	24323	*i* — 193	18	—	00	22775	*f* — 720
2	*b* 8	—	24175	*k* — 530	19	*bd* 1—2	*bd* 4	22220	*e* — 718
3	3	—	23986	*k* — 719 (*i*)	20	0	00	22137	*e* — 801
4	00	—	23581	*g* + 542	21	00	00	21810	*f* — 1185
5	3	—	23521	*k* — 1184	22	1—2	3	21758	*e* — 1180
6	4	2	23469	*e* + 531	23	5	—	21729	*k* — 2976
7	0	—	23331	*i* — 1185	24	—	00	21683	*e* — 1255
8	*d* 2	—	23310	*k* — 1395	25	*d* 1	—	21657	*k* — 3048
9	$^1/_2$	*d* 0	23186	*f* + 191	26	2	2—3	21549	*e* — 1389
10	6	5	23135	*e* + 197	27	0	0	19956	*e* — 2982
11	*d* 1	*d* 1—2	22800	*f* — 195	28	6	10	18116	*c* — 192
12	*b* 10	*b* 10	22746	*e* — 192	29	*d* $^1/_2$—1	*d* 1—2	17861	*b* + 533
13	00	—	22607	*e* — 331	30	8	*b* 12	17783	*c* — 525
14	—	00	22560	*e* — 378	31	$^1/_2$—1	1	17595	*c* — 713
15	*d* $^1/_2$	0—$^1/_2$	22513	*g* — 526	32	3	3	17528	*b* + 200
16	*d* 1—2	*d* 2	22467	*f* — 528	33	3	2—3	17463	*a* + 198
17	*b* 12	*b* 12	22412	*e* — 526					

$\Delta\nu$ = 194 (10), 331 (00?), 378 (00), 527 (12), 718 (b 4), 801 (0), 1183 (3), 1255 (00), 1392 (3), 2979 (5), 3048 (1).

Die Intensitätsangaben unter I_1 bzw. I_2 in der Tabelle 2 gehören zu den Aufnahmen Pl. 2855, m. F. C., $t = 6$, *Sp* m. bis st., *Ugd* s. bzw. Pl. 2852, 2853, 2854, alle m. F., $t = 5$ bis 10, *Sp* m. bis st., *Ugd* s. Da sich die Substanz bei Belichtung infolge Ausscheidens von Jod verfärbte, wurde sie alle 1 bis 2 Stunden mit metallischem Quecksilber durchgeschüttelt und sodann wieder der Aufnahme zugeführt.

3. Methylenbromojodid $Br \cdot CH_2 \cdot J$.

Das Methylenbromojodid wurde analog dem Methylenchlorobromid durch Bromieren von Methylenjodid nach Henry (loc. cit.) gewonnen. $Kp._{760}$ 137·8° bis 141·2° (Lit. $Kp._{760}$ 138° bis 140°); $n_{D, 19·8} = 1·6410$.

Die an den Aufnahmen Pl. 2874 und 2893 (beide m. F. C., $t = 6$, *Sp* st., *Ugd* s. bis m.) geschätzten Linienintensitäten sind in Tabelle 3 in der Spalte I_1, die von Pl. 2872 und 2892 (beide m. F., $t = 10$,

Tabelle 3. Methylenbromojodid.

Nr.	I_1	I_2	I_3	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	I_3	ν	Zuordnung
1	2	—	—	24562	*k* — 143	36	00	—	½	22184	*e* — 754
2	00	—	—	24395	*i* — 121**	37	—	—	0	22128	*e* — 810*
3	½	—	—	24370	*i* — 146	38	—	00	0	22032	*e* — 906
4	1	—	—	24216	*k* — 489**	39	00	—	0	21994	*e* — 944
5	5	—	—	24186	*k* — 519	40	—	0	0?	21918	*e* — 1020
6	00	—	—	24126	*k* — 579*	41	0	00	½	21876	*e* — 1062
7	*b* 2	—	—	24090	*k* — 615	42	—	—	0	21844	*e* — 1094*
8	0	—	—	24033	*i* — 483**	43	*b* 2	½	3—4	21790	*e* — 1148
9	*b* 3	—	—	23997	*i* — 519 (*k*?)	44	—	—	½	21748	*e* — 1190*
10	00	—	—	23935	*i* — 581*	45	6	—	—	21730	*k* — 2975
11	*d* ½	—	—	23899	*i* — 617	46	—	½	*b* 2	21717	*e* — 1221
12	0	—	—	23637	*k* — 1068	47	—	—	*b* ½	21675	*e* — 1263*
13	2	0	½	23553	*g* + 514 (*k*, + *e*)	48	*b* 1	—	—	21652	*k* — 3053
14	½	0	1—2	23511	*f* + 516	49	—	—	0	21621	*f* — 1374
15	5	3	5	23455	*e* + 517	50	3	3	5	21567	*e* — 1371
16	1	½	—	23422	*e* + 483**	51	—	—	3	21550	*e* — 1388*
17	3	—	—	23328	*k* — 1377	52	1	—	—	21540	*i* — 2976
18	3	2	2	23137	*f* + 142	53	00	—	—	21460	*i* — 3056
19	1	0	6	23108	*e* + 174*	54	—	—	0	21101	*e* — 2837
20	8	10	9	23081	*e* + 143	55	—	½	0	20011	*f* — 2984
21	2?	—	—	22846	*f* — 149	56	2	½	4	19959	*e* — 2979
22	2	2	—	22817	*e* — 121**	57	2	2	3	19888	*e* — 3050
23	10	10	12	22794	*e* — 144	58	8	6	7	18161	*c* — 147
24	2	1	7	22764	*e* — 174*	59	—	—	6	18134	*c* — 174*
25	0	½	—	22696	*e* — 242**	60	½	—	*d* 1	17944	*b* + 616
26	0	0	0?	22644	*e* — 294	61	—	—	½	17902	*a* + 638
27	½	0	½	22565	*e* — 373	62	—	—	4	17848	*b* + 520
28	*b* 2	*b* ½	*d* 2	22520	*g* — 519	63	½	—	—	17827	*c* — 481**
29	4	3	4	22479	*f* — 516	64	10	8	*b* 16	17788	*c* — 520
30	4	4	00	22457	*e* — 481**	65	½	½	10	17730	*c* — 578*
31	*b* 14	*b* 12	*b* 16	22422	*e* — 516	66	4	4	5	17690	*c* — 618
32	2	1	8	22364	*e* — 574*	67	—	—	4	17672	*c* — 636*
33	*b* 8	*b* 5	*b* 6	22324	*e* — 614	68	—	—	3	17499	*b* + 171*
34	0?	—	4	22300	*e* — 638*	69	4	4	4	17471	*b* + 143
35	—	00	0	22234	*e* — 704	70	*b* 4	—	—	17403	*a* + 138

$\Delta\nu$ = 144 (11), 294 (0), 373 (½), 517 (b 14), 616 (b 6), 706 (0), 754 (0), 906 (00), 944 (00), 1020 (0?), 1065 (0), 1150 (b 3), 1221 (b 2), 1374 (b 4), 2833 (0?), 2978 (6), 3053 (2).

Sp m. bis st., *Ugd* s. bis m.) in Spalte I_2 zusammengefaßt; in allen diesen Fällen war die Substanz bei herrschendem Druck destilliert worden. Die unter I_3 eingetragenen Intensitäten gehören dagegen zur Aufnahme Pl. 2918 (m. F., $t = 9$, *Sp* st., *Ugd* m.), welche an einem bei vermindertem Druck (etwa 30 mm *Hg*) destillierten Präparat gewonnen wurden. Wie das Spektrum zeigt, sind als Verunreinigung sowohl Methylenbromid (mit einem Stern bezeichnete Frequenzen), als auch Methylenjodid (mit zwei Sternen versehene Frequenzen) vorhanden; vergleicht man aber die Intensitätsangaben der Spalten I_2 und

l_3, dann sieht man, daß im ersten Falle viel CH_2J_2 und wenig CH_2Br_2 vorhanden war, während im letzten Falle gerade das Umgekehrte eintritt. Da man demnach die Anteile der Verunreinigung durch entsprechende Vorbehandlung weitgehend beeinflussen kann, so ist anzunehmen, daß es nicht die Belichtung ist, die das Entstehen von CH_2J_2 und CH_2Br_2 bewirkt, und daß es somit gelingen müßte, das Präparat völlig rein darzustellen; hierauf wurde aber aus Ersparnisrücksichten verzichtet.

4. Methylenjodid CH_2J_2.

Das käufliche Präparat wurde mit Quecksilber entfärbt, nach dem Abfiltrieren im Vakuum destilliert und dann ohne weiteres in der „Kreislaufapparatur“[1]) aufgenommen. Kp.$_{12}$ 67° bis 69°; Kp.$_{760}$ 180·5° bis 183·5° (Lit. Kp. 180°).

Aufnahmen: Pl. 2782 m. F., $t=8$ und Pl. 2783, m. F. C., $t=7$, *Sp* st., *Ugd* m. $\Delta\nu = 120$ (15) ($\pm f$, $\pm e$, c, $+b$); 237 ($^1/_2$) (e); 365 (2) (e, c); 487 (15) (g, f, $\pm e$, c); 565 (b 9) (e, c, $+b$); 714 ($^1/_2$) (e); 781 ($^1/_2$) (e); 964 (1) (e); 1026 (1) (e); 1104 (4) (e); 1130 (5) (e); 1350 (7) (g, f, e); 1429 (2) (e); 1571 (00) (e); 1665 (00) (e); 1754 (00) (e); 1885 (00) (e); 2970 (6) (f, e); 3091 ($^1/_2$?) (e).

5. Allyljodid $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot J$ (Kahlbaum).

Nach dem Schütteln mit Quecksilber und Abfiltrieren vom Quecksilberjodid wurde einmal über *Hg* destilliert; das Destillat wurde erneut mit Quecksilber und frisch reduziertem Kupferdraht behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren wieder destilliert. Kp.$_{760}$ 101° (Lit. Kp. 102°). Während der Aufnahme in der „Kreislaufapparatur“ trat allmähliche Zersetzung ein, indem sich der Kolbeninhalt dunkel färbte und der im Siedekolben befindliche Kupferdraht stark angegriffen wurde. Aufnahme: Pl. 2862, m. F., $t=14$, *Sp* m., *Ugd* s.

$\Delta\nu = 226$ (6) (e, c, $+b$, $+a$); 375 (6) (e, c, $+b$, $+a$); 490 (6) (e, c, $+b$, $+a$); 663 (5) (f, e, c); 932 (2) (e); 1150 (5) (g, f, e); 1180 (0?) (e); 1219 ($^1/_2$) (e); 1284 (1) (e); 1402 (1) (e); 1625 (3) (e).

6. Benzyljodid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot J$.

Die Substanz wurde in Anlehnung an die Angaben von Meyer[2]) und Kumpf[3]) aus Benzylchlorid und Kaliumjodid (in Alkohol gelöst)

[1]) L. Kahovec und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123. [2]) V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 311. [3]) G. Kumpf, Liebigs Ann. Chem. **224** (1884) 126.

dargestellt. Nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade wurde das Benzyljodid mit Wasser gefällt, durch mehrfaches Ausschütteln mit warmen Wasser vom Alkohol befreit und schließlich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Schütteln mit Quecksilber und frisch reduziertem Kupferdraht (bei mäßiger Erwärmung) vom Jod bzw. Jodwasserstoff befreit und im Vakuum destilliert. Kp.$_{14}$ 98° bis 102°; $n_{D, 17{\cdot}2} = 1{\cdot}6667$. Eine Aufnahme mit der „Kreislaufapparatur" gelang nicht, da die Substanz ein dauerndes Destillieren nicht aushält. Bei der Aufnahme Pl. 2868, m. F., $t = 15$, *Sp* m. bis st., *Ugd* s., $n = 47$, mußte das Benzyljodid infolge seiner Verfärbung ungefähr alle 2 Stunden gewechselt werden.

$\Delta\nu = 220$ (4) (*f, e, c, +b, +a*); 316 (2) (*e, c*); 436 (8) (*f, e, c*); 535 (7) (*f, e, c*); 565 (8) (*f, e, c*); 616 (1/2) (*e, c*); 660 (1/2) (*e*); 704 (1/2?) (*e*); 751 (b2) (*e*); 807 (2) (*e*); 905 (0) (*e*); 999 (6) (*f, e*); 1023 (2) (*f, e*); 1156 (8) (*f, e*); 1210 (10) (*e*); 1430 (0) (*e*); 1492 (2) (*e*); 1598 (8) (*f, e*); 2928 (0) (*e*); 2970 (1/2) (*e*); 3066 (0?) (*e*).

Die eingehende Diskussion der Spektren aller Dihalogenmethane, für die auch Polarisationsmessungen durchgeführt wurden, soll den Gegenstand einer eigenen Mitteilung bilden. Die an Allyl- und Benzyljodid gewonnenen Spektren fügen sich in die Reihe der an anderen einfachen Allyl- (vgl. Fig. 1 in Mitteilung 44[1])) und Benzylderivaten[2])[3]) erhaltenen Ergebnisse gut ein. Dies sei für den letztgenannten Fall durch Fig. 1 gezeigt.

Fig. 1 wäre im Gebiet der hohen Frequenzen noch zu ergänzen durch die NH_2-Linien $\Delta\nu = 3307$ (b2), 3385 (0) in Spektrum 1 und durch die *OH*-Linie $\Delta\nu = 3414$ (sbr) in Spektrum 2. Für jene Substanzen, für welche die Substituentenangabe zu Beginn der Zeile geklammert ist, konnten keine Aufnahmen o. F. gemacht werden; in diesen Fällen ist also das *CH*-Valenzfrequenzgebiet unvollständig. Spektrum Nr. 8 gehört zu Toluol; es vertritt das Spektrum des Radikals $C_6H_5 \cdot CH_2$, in welches die Benzylspektren übergehen müßten, wenn man die Masse X nach ∞ und die Federkraft $f(CH_2 \cdot X)$ gegen Null gehend denkt. Wie stets, wenn die Variation des Substituenten nicht am Kern, sondern in der Seitenkette vorgenommen wird, ist

[1]) K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292. [2]) A. W. Reitz und W. Stockmair, Mh. Chem. **67** (1935) 92 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 666. [3]) L. Kahovec und A. W. Reitz, Mh. Chem. **69** (1936) 363 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 1033.

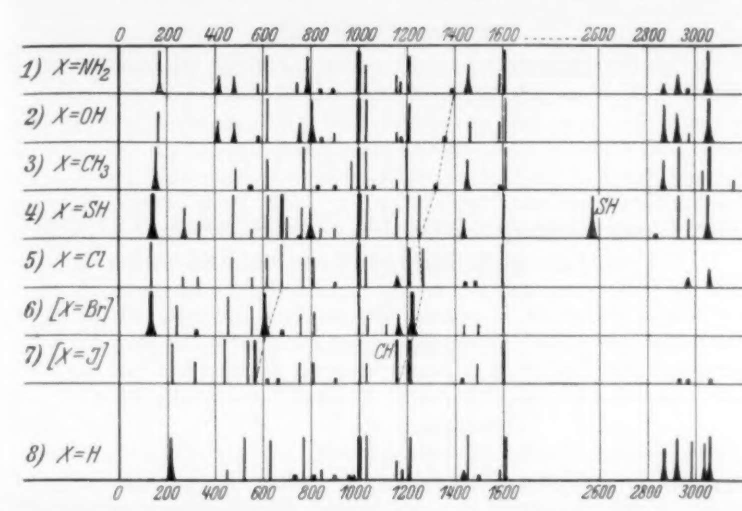


Fig. 1. Die RAMAN-Spektren der einfachen Benzylderivate $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$.

der Übergang nicht ganz durchsichtig. Trotzdem gewinnt man nicht den Eindruck, daß es die im Benzylderivat mögliche Verschwenkbarkeit des Substituenten ist, die diese Komplikation verursacht; dies bedeutet, daß trotz der „freien Drehbarkeit" in der $C-CH_2-X$-Gruppe, nur die beiden ununterscheidbaren ebenen Formen des Moleküls realisiert sind.

Im einzelnen sei noch bemerkt: Das Spektrum des Äthylbenzols fällt etwas aus der Reihe. Es fehlen Linien bei 400 und 800, dafür ist eine Linie bei 960 zu viel da. Im Spektrum Nr. 7 ($X=J$) liegt die tiefste zu erwartende Frequenz $\Delta\nu \sim 110$ bereits im Überstrahlungsgebiet der *Hge*-Linie. Im Spektrum Nr. 6 ($X=Br$) fallen bei $\Delta\nu \sim 600$ und $\Delta\nu \sim 1200$ offenbar je zwei Linien so nahe zusammen, daß sie nicht getrennt werden können.

Die im Allyljodid bei 1150, im Benzyljodid bei 1156 auftretende starke Linie — im letzteren Fall fällt sie mit einer Benzol$-CH$-Frequenz zusammen — möchten wir wieder jener CH-Schwingung zuordnen, bei der die H-Atome gegen den Substituenten schwingen und die in Mitteilung 96[1]) mit δ_1 (CH) bezeichnet wurde.

Der eine von uns (W. BACHER) hat der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken.

[1]) L. KAHOVEC und J. WAGNER, loc. cit.

Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen.

Von
J. Teltow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 39.)

Die Absorptionsspektren der Ionen MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-} und MnO_4^{2-} werden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes an Mischkristallen mit nichtabsorbierenden Salzen untersucht.

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) war das sichtbare Absorptionsspektrum des Permanganations in Abhängigkeit von der Umgebung und der Kristallsymmetrie bei $-253°$ ausführlich untersucht worden.

Im folgenden wird zunächst das experimentelle Material hinsichtlich der in (1) nur kurz gestreiften Ultraviolettabsorption und des Bandensystems II im roten Spektralgebiet vervollständigt. Weiterhin wird die Methode der verdünnten Mischkristalle auf die Ionen CrO_4^{2-}, VO_4^{3-} und MnO_4^{2-} ausgedehnt, um das bisherige lückenhafte Material über die sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektren dieser Tetraederionen im festen Zustand zu ergänzen. Lediglich für CrO_4^{2-} liegt eine Untersuchung von Schaumann[2]) vor, in der die Ultraviolettabsorption dünner aufgedampfter Schichten von K_2CrO_4 bei $-253°$ untersucht wurde.

Die Ionen CrO_4^{2-} und VO_4^{3-} beanspruchen deshalb im Zusammenhang mit MnO_4^- besonderes Interesse, weil sie die gleiche Elektronenanzahl besitzen. Daher sind von vornherein Analogien in ihren Spektren wahrscheinlich. Das Manganation MnO_4^{2-} unterscheidet sich vom MnO_4^- durch ein zusätzliches, unabgesättigtes Elektron.

[1]) J. Teltow, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 397. Im folgenden mit „(1)" zitiert. [2]) H. Schaumann, Z. Physik **76** (1932) 106.

II. Experimentelles.

Zur Herstellung der Permanganate und ihrer Mischkristalle vgl. (1).

Für das Chromat- und Manganation wurde K_2SO_4 als farblose Komponente der Mischkristalle gewählt. Beim Verdunstenlassen einer wenig K_2CO_3 und K_2CrO_4 (aus CrO_3 und K_2CO_3 gewonnen) enthaltenden Lösung von K_2SO_4 entstanden große, schwach gelb gefärbte Mischkristalle $K_2(S, Cr)O_4$. Ähnlich wurden blaugrüne Mischkristalle $K_2(S, Mn)O_4$ durch Einengen einer stark alkalischen Lösung von K_2SO_4 und K_2MnO_4 (durch Reduktion von alkalischer $KMnO_4$-Lösung mit $K_2S_2O_5$ hergestellt) im Exsiccator über $CaCl_2$ erhalten.

Als Einlagerungsmaterial für das Vanadation kamen vor allem die Phosphate und unter diesen das gut kristallisierende hexagonale $Na_3PO_4 \cdot 12\, H_2O$ in Betracht, das sich auch im Ultraviolett als vollkommen durchlässig erwies. Das isomorphe $Na_3VO_4 \cdot 12\, H_2O$ wurde durch Auflösen von V_2O_5 in heißer Natronlauge und Einengen der stark alkalischen Lösung in farblosen, leicht verwitternden Säulen erhalten.

Auf die Ermittelung der Richtungsabhängigkeit der Spektren wurde verzichtet, da orientierende Aufnahmen mit polarisiertem Licht dieselben Effekte zeigten, wie sie in (1) mitgeteilt wurden. Da sich Pulvermethoden im Ultraviolett wegen des großen Lichtverlustes verbieten, wurden die Kristalle daher lediglich in einer bequemen, jedoch kristallographisch definierten Orientierung (um überhaupt eindeutige Ergebnisse zu erhalten) an geeigneten Blenden befestigt und wie in (1), jedoch mit unpolarisiertem Licht auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Die Aufnahmetechnik und Auswertung der Aufnahmen ist bereits in (1) beschrieben. Für das sichtbare Spektralgebiet wurde der Zeiß-Spektrograph durch einen Dreiprismen-Glasspektrographen von Steinheil (1 : 10) mit wesentlich größerer Dispersion ersetzt (50 Å/mm bei 7000 Å, 15 Å/mm bei 5000 Å).

Als Lichtquelle diente für das mittlere Ultraviolett bis etwa 2400 Å der Kohlebogen, dessen Strahlung zur Schwächung des sichtbaren Streulichtes im Spektrographen durch eine wenig $NiSO_4$ enthaltende $CoSO_4$-Lösung gefiltert wurde. Im nahen Ultraviolett und Violett, wo die Cyanbanden lästig werden, wurde eine Osram-Wolfram-Wendellampe vorgezogen. Der benutzte Quarzspektrograph von Hilger hatte eine Öffnung 1 : 20 und eine Dispersion von 35 Å/mm bei 4000 Å (9 Å/mm bei 2500 Å). Es wurden Agfa-Isorapid-Platten verwendet.

III. Ergebnisse.

1. MnO_4^- in verdünnten Mischkristallen $K(Cl, Mn)O_4$.

a) Ultraviolettabsorption.

Tabelle 1 gibt die Wellenzahlen der Bandenmaxima in cm^{-1}, die Wellenzahldifferenzen, die Intensitäten [d. h. wie in (1) die relativen Werte des Absorptionskoeffizienten in den Maxima ohne Berücksichtigung der kontinuierlichen Absorption] sowie die Einordnung in Bandensysteme („Syst.“). Sehr schwache, unsichere Banden sind eingeklammert. $\perp c$ bedeutet, daß der elektrische Vektor $\perp c$, also $\parallel a$ und b schwingt.

Tabelle 1. $K(Cl, Mn)O_4$, $\perp c$.

System	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
I	8	1	23396	
	9	0·3	24160	764
IV	1	0·3	24940	[780]
	2	0·6	25700	760
	3	0·8	26460	760
	4	0·8	27210	750
	5	0·5	27930	720
V	1	0·3	28940	[1010]
	2	0·3	29610	670
	3	0·3	30310	700

System	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
III	1	1·5	30723	
	2	6	31477	754
	3	9·5	32241	764
	4	10	32999	758
	5	8·5	33774	775
	6	6	34521	747
	7	3·5	35270	749
	8	2	36021	751
	9	1	36781	760
	(10)	0·5	37493	(712)
				$\Delta\nu = 756$

α) Das Bandensystem III.

Am auffälligsten ist hier eine Folge von neun bis zehn äquidistanten Banden im Gebiet 30700 bis 37500 cm^{-1} (Photometerkurve, Fig. 1) mit gesetzmäßiger Intensitätsverteilung. Dieses Ban-

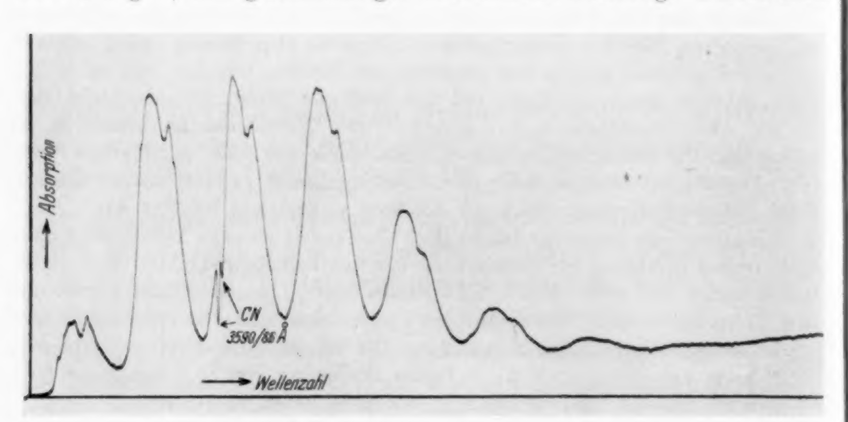


Fig. 1. $K(Cl, Mn)O_4$, Bandensystem III.

densystem werde mit III bezeichnet; es erinnert sehr stark an das Bandensystem I im grünen Spektralbereich. Gegenüber der in (1) erwähnten Messung bei 83° K ist nur eine sehr geringe Verschiebung um 7 cm^{-1} nach kurzen Wellen festzustellen. Eine Auflösung in Teilbanden (Feinstruktur) ist infolge der merklichen Verwaschenheit nicht erkennbar, doch sind die Banden 1 bis 4 deutlich unsymmetrisch (steilerer Abfall nach längeren Wellen wie beim Bandensystem I).

Die Gesamtintensität von III beträgt nur etwa $^1/_{10}$ derjenigen von I. Innerhalb der Bandensysteme ist ein deutlicher Unterschied

der Intensitätsverteilung festzustellen (Fig. 2); während bei I die zweite Bande die stärkste ist, liegt hier bei III das Intensitätsmaximum bei der vierten Bande. Hieraus folgt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip, daß der zum angeregten Term von III gehörige Gleichgewichtsabstand größer sein muß als derjenige von I (Bindungslockerung mit zunehmender Anregung).

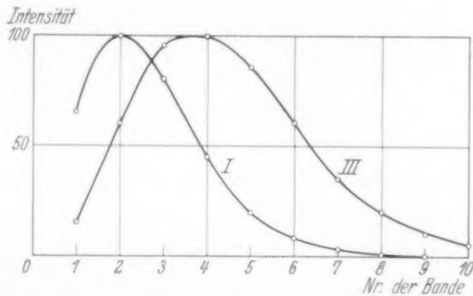


Fig. 2. Intensitätsverteilung in den MnO_4^--Bandensystemen I und III. (Intensitäten von III 10fach vergrößert.)

β) Schwache Banden und kontinuierliche Absorption.

An stärker gefärbten Kristallen wurde gefunden, daß auch in dem Gebiet zwischen I und III, also im Violett und nahen Ultraviolett, noch diffuse Banden geringer Intensität auftreten (Tabelle 1). 23396 und 24160 gehören wegen ihrer Gestalt und Intensität eindeutig zu I. Die nun folgenden Banden ab 24940 cm^{-1} sind wesentlich diffuser als 24160 und daher zum Teil nur okular auf der Platte sichtbar. Zugleich überlagert sich eine nach kürzeren Wellen ansteigende kontinuierliche Absorption, die vielleicht auf Bandenüberlappung beruht. Deshalb liegt es nahe, hier ein neues Bandensystem IV anzunehmen. Schließlich sind die drei Banden ab 28940 cm^{-1} wieder etwas schmäler und passen auch wegen des großen Abstandes (1010 cm^{-1}) nicht zu den vorigen; daher sind sie hier zu einem System V zusammengefaßt.

Am kurzwelligen Ende von III setzt die auch schon vorher merkliche kontinuierliche Absorption verstärkt ein, um nach kurzen Wellen zu immer mehr anzusteigen, so daß die Kristalle undurchlässig werden. Reines $KClO_4$ ist dagegen in diesem Gebiet noch vollkommen durchlässig. Dunkelviolette Mischkristalle mit $KMnO_4$ absorbieren daher das gesamte Ultraviolett; ihr Durchlässigkeitsmaximum liegt zwischen I und IV im Violetten etwa bei 24500 cm^{-1}.

b) Rotabsorption (Bandensystem II)[1]).

In Ergänzung zu (1) wurden mit dem Steinheil-Spektrographen einige Mischkristalle nochmals im roten Spektralgebiet untersucht. Es zeigte sich, daß jeweils die langwelligste Linie, und nur diese, viel schärfer ist, als in (1) auf Grund der zu kleinen Dispersion des damals benutzten Spektrographen angegeben (Halbwertsbreite $H = 30\ cm^{-1}$) wurde. Vielmehr ergab sich für

	$K(Cl, Mn)O_4$, b	$Ba((Cl, Mn)O_4)_2 \cdot 3\,H_2O$, $\perp c$	$Li(Cl, Mn)O_4 \cdot 3\,H_2O$, $\perp c$
$\nu =$	14446	14245	13767
$H =$	8	7	7 cm^{-1}.

Ebenfalls sind die relativen Intensitäten dieser Linien etwa drei- bis viermal größer, als in (1) (Tabelle 6 und Fig. 14) angegeben. Auf der Reproduktion Fig. 3 ist die Ausnahmestellung der langwelligsten

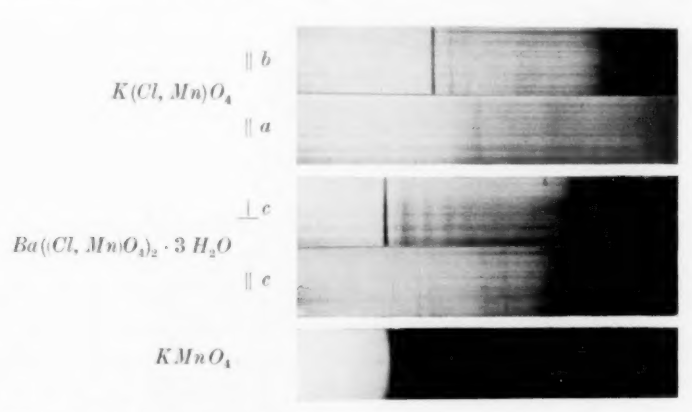


Fig. 3. Die scharfe langwellige Linie bzw. Kante im Bandensystem II des MnO_4^-.

Linie deutlich zu erkennen, die zudem immer nur in einer bestimmten Schwingungsrichtung auftritt. Alle anderen kürzerwelligen Linien und Banden sind vergleichsweise sehr diffus und schwach.

Es liegt sehr nahe, diese diffusen schwachen Linien wie bei den Nd^{3+}-Salzen[2]) überlagerten Gitter- und Radikalschwingungen zuzuordnen, während die intensive scharfe Linie dem reinen Elektronenübergang entspricht. Dies würde zu der Konsequenz führen, daß in

[1]) Leider wurden in Physik. Ber. **20** (1939) 358 die Bezeichnungen I und II verwechselt. [2]) H. Ewald, Ann. Physik **34** (1939) 209.

den Schwingungsrichtungen, in denen die scharfe Linie fehlt, ein Elektronensprung nur in Kombination mit einer Schwingung erfolgen kann[1]). Diese Art von Richtungsabhängigkeit wäre dann eine Vorstufe zu dem extremen, an $Na(Cl, Mn)O_4$ (1) beobachteten Fall, in dem in einer Schwingungsrichtung ganze Bandensysteme fehlen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang noch die Feststellung, daß in der Schwingungsrichtung, in der die scharfe Linie auftritt, der elektrische Vektor stets senkrecht steht auf dem Haupt-Symmetrieelement des verzerrten MnO_4^--Tetraeders[2]). In $KClO_4$ steht die b-Achse nämlich $\perp$ zur Symmetrieebene des MnO_4^-; im Ba- und Li-Salz ist c die 3-zählige Achse der trigonalen MnO_4^--Pyramide. Die Auswahlregeln, die die scharfe Linie in den anderen Richtungen verbieten, sind also offenbar durch die Molekülsymmetrie bedingt.

Reines $KMnO_4$ zeigt in dünner Schicht einige diffuse rote Absorptionsbanden. An Kristallen größerer Schichtdicke (0·2 mm), die bei Zimmertemperatur völlig undurchlässig sind, wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß sie bei $-253°$ das langwellige Rot durchlassen. Die Absorption beginnt nämlich erst in einer scharfen Kante bei 14250 cm^{-1}, die beinahe an Röntgenabsorptionskanten erinnert (Fig. 3). Auch hier im reinen Permanganat ist also trotz der Resonanzwechselwirkung (1) die langwelligste Absorptionsfrequenz scharf definiert. Lichtquanten geringerer Energie werden nicht absorbiert, während alle Lichtquanten höherer Energie sich in Elektronenanregung + Schwingungsenergie umsetzen. Daß $KMnO_4$ bei Zimmertemperatur undurchlässig ist, beruht auf der Rotverschiebung und dem gleichzeitigen Diffuswerden der Kante infolge der Temperaturbewegung; vielleicht kommt noch eine Grundtermaufspaltung hinzu.

Hieraus folgt weiter, daß das MnO_4^--Ion im nahen Ultrarot nicht merklich absorbieren kann, da ein derartiger Elektronenübergang wieder zu einem weit nach Rot hineinreichenden Bandensystem Anlaß geben würde. Dann könnte aber $KMnO_4$ in dickeren Schichten nicht rotdurchlässig sein. Wahrscheinlich ist also der dem Bandensystem II zugrunde liegende Elektronensprung der kleinste im MnO_4^- überhaupt mögliche.

[1]) Eine ähnliche Erscheinung hat K.-H. Hellwege an den Elektronenschwingungsspektren des $Zn-Nd$-Doppelnitrats gefunden (Z. Physik im Druck).

[2]) (1), Tabelle 1, S. 399; ferner Strukturberichte der Z. Kristallogr.

c) Übersicht.

In Fig. 4 überblicken wir nochmals das gesamte Absorptionsspektrum des MnO_4^- in $KClO_4$ (Richtungsmittelung, Intensitäten im logarithmischen Maßstab). Fig. 5 gibt ein Elektronentermschema.

Wir haben im wesentlichen zwei Typen von Bandensystemen zu unterscheiden. Der erste Typ, zu dem I und III gehören (bei IV

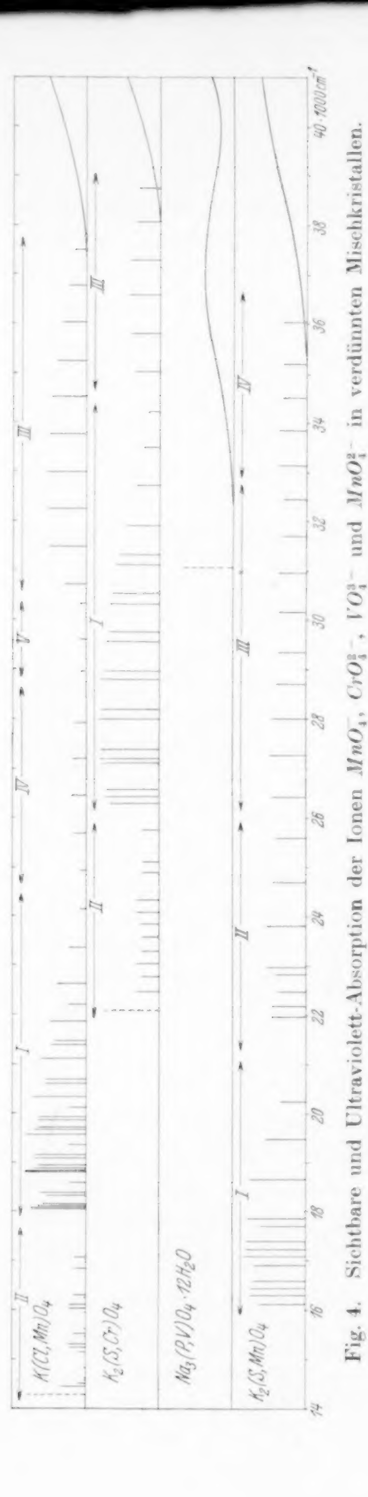


Fig. 4. Sichtbare und Ultraviolett-Absorption der Ionen MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-} und MnO_4^{2-} in verdünnten Mischkristallen. Gestrichelt: Langwellige Absorptionskanten in $KMnO_4$, K_2CrO_4 und $Na_3VO_4 \cdot 12\,H_2O$.

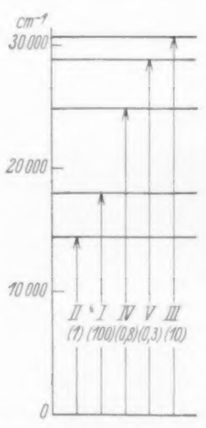


Fig. 5. Termschema des MnO_4^--Ions mit relativen Übergangswahrscheinlichkeiten.

und V ist die Zuordnung wegen der Verwaschenheit nicht sicher), zeichnet sich durch große Intensität und streng periodische Wiederholung der Feinstruktur aus, die auf dem Vorherrschen der totalsymmetrischen Schwingung beruht. Den zweiten Typ (Bandensystem II) kennzeichnet dagegen ein wesentlich komplizierterer Aufbau und geringere Intensität. Die langwelligste Bande besitzt eine

verwickelte, stark richtungsabhängige Feinstruktur, die Periodizität ist schlecht ausgeprägt. Vermutlich liegt hier ein unsymmetrischer Elektronensprung vor, bei dem neben der Pulsation auch noch andere Schwingungen angeregt werden[1]). Allerdings ist zu betonen, daß in starken Kristallfeldern [siehe $NaClO_4$ in (1)] die Unterscheidung der beiden Typen zum Teil hinfällig wird.

Das Bandensystem II weist die schärfsten Linien auf; I ist weniger scharf, bei III fehlt bereits jegliche Feinstruktur, dann folgt nur noch ein Kontinuum. Die Aussage, daß die Banden innerhalb eines Systems nach kürzeren Wellen immer diffuser werden, läßt sich also auch auf die langwelligsten Banden verschiedener Systeme übertragen. Dies erklärt sich aus der mit steigender Anregung zunehmenden Bindungslockerung und Störung der Terme durch die Umgebung. Bei hinreichender Anregung tritt schließlich Dissoziation ein.

2. CrO_4^{2-} in verdünnten Mischkristallen $K_2(S, Cr)O_4$.

Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse. Das Licht fällt hier senkrecht durch die groß ausgebildete Fläche (101) ein, d. h. der elektrische Vektor steht ⊥ [101].

Tabelle 2. $K_2(S, Cr)O_4$, ⊥ [1 0 1].

Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$	
II	1	2	22480		
		1	22780		
		2	23060		810
		1	23300		
	2	1	23590		
		1	23850		750
		2	24080		
	3	2	24340		
		1	24890		770
	4	1	25110		640
		1	25750		
I	1	30	26308		
		40	26437	129	
		38	26578	141	
	2	76	27109		760
		94	27197	88	
		82	27371	174	789
	3	100	27986		
		70	28163	177	789
	4	82	28775	170	
		60	28945		769
	5	42	29544	190	
		30	29734		779
	6	32	30323	201	
		25	30524		790
	7	14	31113		
		12	31311		780
	8	5	31893		
	9	2	32703		810
	(10)	1	33497		(794)
	(11)	0·5	34200		(703)
				$\Delta\nu = 783$	
III	1	2	35041		
	2	3	35802	761	
	3	4	36583	781	
	4	3	37302	819	
	5	2	38081	779	
	6	1·5	38726	(645)	
				$\Delta\nu = 785$	

[1]) G. HERZBERG und E. TELLER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 410. Dasselbe ist für einen verbotenen Elektronenübergang der Fall; auch diese Möglichkeit bleibt also für II offen. Kürzlich haben H. SPONER und Mitarbeiter (J. chem.

a) Das Bandensystem I.

Am intensivsten ist eine Folge von elf äquidistanten Banden im nahen Ultraviolett (26300 bis 33500 cm^{-1}), die wegen ihrer Analogie zum Bandensystem I des MnO_4^- ebenfalls mit I bezeichnet werden sollen (Photometerkurve Fig. 6). Der mittlere Bandenabstand beträgt 783 cm^{-1}; die Intensität ist gesetzmäßig verteilt und erreicht in der dritten Bande ihr Maximum, das hier wie beim MnO_4^- willkürlich gleich 100 gesetzt wird. Ferner ist eine deutliche Aufspaltung in Teilbanden (Feinstruktur) vorhanden, die bis zur siebenten Bande verfolgt werden kann.

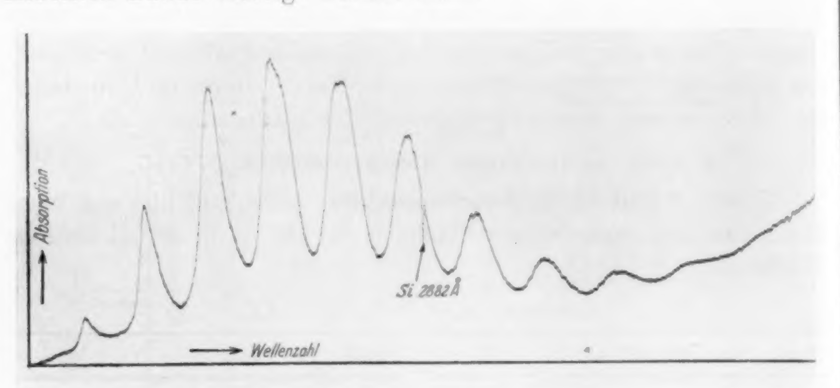


Fig. 6. $K_2(S, Cr)O_4$, Bandensystem I.

Von demselben Bandensystem hat Schaumann (loc. cit.) die acht langwelligen Banden an dünnen K_2CrO_4-Schichten gefunden; sie gibt für die langwelligste Bande $\nu = 25800$ cm^{-1} an. Hiergegen sind demnach die Banden im Mischkristall um etwa 650 cm^{-1} nach kurzen Wellen verschoben, ganz ähnlich wie im Falle $KMnO_4$ und $K(Cl, Mn)O_4$ in (1) (Violettverschiebung 430 cm^{-1}). Auch hier zeigt sich wieder die Überlegenheit der Methode der verdünnten Mischkristalle, denn die Banden sind hier viel schmaler und besser getrennt und zeigen eine Feinstruktur, die in K_2CrO_4 fehlt.

Physics 7 (1939) 207) das Spektrum des gasförmigen und festen Benzols unter dieser Annahme diskutiert. Sie fanden, daß der in diesem Falle streng verbotene Übergang 0 → 0 (reiner Elektronensprung) im Gas fehlt, aber im festen Zustand unter dem Einfluß des Kristallfeldes auftritt. Es ist naheliegend, auch die scharfe langwellige Linie von II in diesem Sinne aufzufassen, denn dann ist plausibel, daß diese erst durch das Kristallfeld „hervorgerufene" Linie große Anisotropieeffekte zeigt, d. h. hier in gewissen Schwingungsrichtungen überhaupt fehlt.

b) Schwache Banden und kontinuierliche Absorption.

Genau so wie das Bandensystem I von MnO_4^- im Roten von einem schwachen System II flankiert wird, liegt auch auf der langwelligen Seite von I CrO_4^{2-} eine Gruppe II schwacher Banden, die bis ins Violette (22480 cm^{-1}) reichen und die gelbe Farbe des Chromations bedingen. Diese Banden sind sehr diffus und von einer nach kürzeren Wellen zunehmenden kontinuierlichen Absorption überlagert; der Bandenabstand ist uneinheitlich. Eine scharfe langwellige Linie konnte bei der gewählten Orientierung nicht gefunden werden; wahrscheinlich wirkt sich die im Vergleich zu II MnO_4^- hier etwa 50% größere Energie des angeregten Terms so ungünstig auf die Linienschärfe aus. Ebenso hat ja auch I CrO_4^{2-} bei weitem nichtdie Schärfe von I MnO_4^- ($H = 70$ bzw. 35 cm^{-1}), ja ist in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur sogar völlig strukturlos. Bemerkenswerterweise gibt aber K_2CrO_4 in größerer (1 mm) Schichtdicke wieder eine ziemlich scharfe Absorptionskante bei 22088 cm^{-1}, genau so wie $KMnO_4$.

An das kurzwellige Ende von I CrO_4^{2-} schließt sich ein weiteres sehr diffuses Bandensystem III an (Tabelle 2), das schließlich in der immer stärker ansteigenden kontinuierlichen Absorption verloren geht. Es läßt sich IV MnO_4^- zuordnen. Von SCHAUMANN ist es nicht untersucht worden, macht sich aber im Lösungsspektrum[1]) durch ein breites Absorptionsmaximum bei 2750 Å bemerkbar.

c) Übersicht.

Die gemessenen Maxima sind in Fig. 4 aufgetragen. Eine Absorption des CrO_4^{2-} mit Elektronenanregung im Ultrarot ist unwahrscheinlich. Der Vergleich mit dem MnO_4^--Spektrum ergibt also bei der erwähnten Zuordnung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen von etwa 8000 cm^{-1}, während zugleich die Kernladung des Zentralions abnimmt. Wir haben also hier bei den isoelektronischen Molekülionen MnO_4^- und CrO_4^{2-} eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie sie der spektroskopische Verschiebungssatz von SOMMERFELD und KOSSEL für Atomionen ausspricht, nur mit dem Unterschied, daß bei diesen mit abnehmender Kernladung die Spektren nach längeren Wellen rücken.

3. VO_4^{3-} in verdünnten Mischkristallen $Na_3(P, V)O_4 \cdot 12\,H_2O$.

Da gegenüber CrO_4^{2-} die Kernladung wieder um 1 abnimmt, ist nach dem Vorhergehenden zu vermuten, daß das Vanadation nur im

[1]) H. FROMHERZ, Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 301.

Ultraviolett absorbiert. Dies ist tatsächlich der Fall, nur besteht gegen CrO_4^{2-} und MnO_4^- der Unterschied, daß die Absorption trotz Verdünnung und tiefer Temperatur völlig kontinuierlich ist.

Es wurde gefunden, daß Mischkristalle hinreichender Konzentration ab 32300 cm^{-1} und reines $Na_3VO_4 \cdot 12\, H_2O$ in 2 mm Schichtdicke ab 31050 cm^{-1} das gesamte Ultraviolett absorbieren. Hierbei ist der Einsatz der Absorption im Mischkristall sehr verwaschen und daher nur ungenau angebbar, im reinen Vanadat dagegen viel besser definiert (vgl. K_2CrO_4 und $KMnO_4$). Weitere Aufnahmen mit Mischkristallen zunehmender Verdünnung zeigten, daß die kontinuierliche Absorption bei ungefähr 37100 cm^{-1} ein Maximum erreicht, von wo ab sie wieder sinkt, und zwar bis zu einem Minimum bei 40500 cm^{-1} (Fig. 4). Von dort ab steigt sie nach kürzeren Wellen weiter stark an. Derselbe Verlauf der Absorption zeigt sich auch an alkalischer Vanadatlösung[1]). Hier beobachtet man ein breites Maximum bei 36400 und ein Minimum bei 41700 cm^{-1}.

Das Fehlen jeglicher Bandenstruktur beim VO_4^{3-} kann wie die größere Verwaschenheit des CrO_4^{2-}-Spektrums im Vergleich zu dem des MnO_4^- wieder durch die große Anregungsenergie erklärt werden, die einen tiefen Eingriff in die Elektronenhülle darstellt und das Ion in starkem Maße den Umgebungsfeldern ausliefert. Ordnet man unter der Annahme gleicher Elektronenkonfiguration versuchsweise das erste Maximum des VO_4^{3-} dem Bandensystem II von CrO_4^{2-} und MnO_4^-, das kurzwellige Absorptionsgebiet dem Bandensystem I zu, so ergibt sich aus den „Kanten" von K_2CrO_4 und $Na_3VO_4 \cdot 12\, H_2O$ eine Verschiebung von etwa 9000 cm^{-1}, und zwar wieder mit abnehmender Kernladungszahl nach kürzeren Wellen.

4. MnO_4^{2-} in verdünnten Mischkristallen $K_2(S, Mn)O_4$.

Vergleiche Tabelle 3. Das intensive Bandensystem I im Gelben war bereits in (I) erwähnt worden. Es besteht nur aus fünf bis sechs äquidistanten Banden mit markanter Feinstruktur.

Außerdem absorbieren die Kristalle im Violett und Ultraviolett, und zwar wurde eine große Anzahl schwacher diffuser Banden gefunden. Nur die langwelligste bei 22200 cm^{-1} weist eine angedeutete Aufspaltung auf. Die überlagerte kontinuierliche Absorption, die sich mindestens zum Teil durch Bandenüberlappung erklärt, erreicht an den Stellen 23800, 30200 und 34500 cm^{-1} ein Maximum und

---

[1]) G. Jander und Th. Aden, Z. physik. Chem. (A) **144** (1927) 197.

Tabelle 3. $K_2(S, Mn)O_4$, ⊥ [1 0 1].

Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$	
I	1	20	16125		
		60	15315	190	
		55	16465	150	
		50	16615	150	
	2	40	16915		788
		100	17103	188	
		90	17245	142	
		85	17395	150	
	3	20	17709		773
		90	17876	167	804
	4	60	18680		800
	5	10	19480		(770)
	(6)	3	20250		
				$\Delta\nu = 791$	
II	1	6	21970		
		6	22180		
		3	22470		790
		4	22820		

Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
II	2	10	22970	
	3	10	23820	850
	4	6	24700	880
	5	4	25600	900
III	1	6	26430	830
	2	8	27280	850
	3	6	28000	720
	4	4	28690	690
	5	3	29340	650
	6	3	30160	820
	7	3	30940	780
	8	2	31690	750
	9	2	32440	750
IV	1	3	33120	680
	2	3	33850	730
	3	2	34500	650
	4	2	35190	690
	(5)	2	36030	840

steigt von 36000 ab weiter stark an. Dies spricht dafür, daß man mehrere Elektronenübergänge zugrunde legen muß; entsprechend sind in Tabelle 3 die Ultraviolettbanden versuchsweise zu Systemen II, III und IV zusammengefaßt. Die Bandenabstände schwanken stark, indessen ist die Meßgenauigkeit gering.

Die in (1) erwähnte starke Farbänderung beim Abkühlen beruht darauf, daß die subjektive Mischfarbe (Rot + Grünblau) des durchgelassenen Lichtes sehr empfindlich ist gegen relative Intensitätsänderungen der Komponenten. Deshalb erscheinen sowohl bei tiefen Temperaturen (Violettverschiebung des Bandensystems I) wie auch im Lampenlicht bei Zimmertemperatur die Kristalle infolge überwiegendem Rotanteils nicht mehr blaugrün, sondern mehr rötlich-amethystfarben.

IV. Diskussion.

Im folgenden werden die gefundenen Ergebnisse kurz vom Standpunkt der chemischen Bindung diskutiert, und zwar vorerst unter Beschränkung auf die Ionen MnO_4^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-} und die in der nächsthöheren Zeile des periodischen Systems stehenden ClO_4, SO_4^{2-} und PO_4^{3-}.

Diese Molekülionen können zunächst versuchsweise aus Atomionen mit Edelgaskonfiguration („Achterschale“ s^2p^6) in rein polarer Bindung zusammengesetzt gedacht werden, z. B. MnO_4^- aus Mn^{7+} (Konfiguration $3\,s^2\,3\,p^6$) und $4\,O^{2-}$ $(2\,s^2\,2\,p^6)$, ebenso SO_4^{2-} aus S^{6+} $(2\,s^2\,2\,p^6)$ und $4\,O^{2-}$. Was die Größenverhältnisse in diesem Modell

anbelangt, so ergibt sich eine fast vollkommene Umhüllung und Abschirmung des Zentralions gegen die Umgebung, da die O^{2-}-Ionen einen wesentlich größeren Radius besitzen als dieses (z. B. S^{6+}: 0·29 Å, Mn^{7+}: 0·46 Å, O^{2-}: 1·40 Å)[1]). Dieses einfachste polare Modell würde die chemische Stabilität und das Fehlen eines echten (temperaturabhängigen) Paramagnetismus erklären; es ist aber so nicht einzusehen, warum z. B. ClO_4^- im Sichtbaren und nahen Ultraviolett im Gegensatz zu MnO_4^- nicht absorbiert. Diese Tatsache hängt offenbar eng damit zusammen, daß *Mn*, *Cr*, *V* (aber nicht *Cl*, *S*, *P*) „Übergangselemente" sind, d. h. eine durch die Valenzelektronen abgeschirmte, nicht voll aufgefüllte Schale (hier 3 *d*) besitzen, die auch für die linienhafte Absorption der normalen Kationen verantwortlich ist. Im polaren Modell sind aber gerade die 3 *d*-Elektronen des Zentralatoms samt den 4 *s*-Elektronen durch die hohe Ionisierung restlos abgebaut. Die rein polare Bindung scheidet für unsere Deutung also aus.

Näher kommt man dem Tatbestand offenbar von der Seite der homöopolaren Bindung her. Leider ist eine strenge quantenmechanische Berechnung nicht möglich, und man muß sich daher mit den Näherungsmethoden von Pauling[2]) und Mulliken[3]) begnügen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. In beiden Theorien werden die Eigenfunktionen des Moleküls durch Atomeigenfunktionen angenähert, also die Verhältnisse durch die gewöhnlichen Atomquantenzahlen beschrieben. Es ergibt sich so das für unser Problem wesentliche Resultat, daß z. B. im MnO_4^- die 3 *d*-Schale des Zentralatoms teilweise mit Elektronen besetzt ist, die im Grundzustand derart mit den Schalen der Sauerstoffionen geteilt werden müssen, daß kein gewöhnlicher Paramagnetismus entsteht.

Damit ergibt sich aber gerade die gesuchte Möglichkeit von Elektronenübergängen innerhalb der 3 *d*-Schale, die durch die vier großen *O*-Ionen vorzüglich abgeschirmt ist. Daher sind scharfe Linien wie bei den seltenen Erden zu erwarten, die in Kombination mit den Molekülschwingungen zu Bandensystemen Anlaß geben. Jedenfalls kann behauptet werden, daß der „Übergangscharakter" des Zentralatoms, d. h. die Existenz einer nicht abgeschlossenen Schale, auch in der strengen Elektronenkonfiguration des Molekülions irgendwie er-

[1]) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. [2]) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1367. J. H. van Vleck und A. Sherman, Rev. mod. Physics **7** (1935) 167. [3]) R. S. Mulliken, Physic. Rev. **40** (1932) 55.

halten bleibt und mit der Absorption im Sichtbaren und Ultraviolett eng zusammenhängt.

Ein Blick auf die höheren Perioden des periodischen Systems zeigt, daß sich hier ähnliche Verhältnisse wiederholen. So ist von MoO_4^{2-} und WO_4^{2-}, den Homologen des Chromations, bekannt, daß sie in wässeriger Lösung das Ultraviolett ab 2800 Å (35700 cm^{-1}) bzw. 2500 Å (40000 cm^{-1}) kontinuierlich absorbieren[1]. Im Zentralatom ist hier die 4 *d*- bzw. 5 *d*-Schale unvollständig; die zunehmende Ordnungszahl (wachsender Ionenradius) scheint hier eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen zu bedingen, eine Regel, die auch für die siebente und achte Spalte des Periodischen Systems gilt. Denn bei ReO_4^- beginnt die Absorption mit 3150 Å (31740 cm^{-1}) und bei den gasförmigen RuO_4 und OsO_4 mit 4100 Å (24400 cm^{-1}) bzw. 31244 cm^{-1} [2]). Nur das mit WO_4^{2-} homologe UO_4^{2-} bildet eine Ausnahme von dieser Regel, da es bereits im Blau absorbiert. Dies liegt vielleicht daran, daß hier neben der unvollständigen 6 *d*-Schale die Schalen 5 *f* und 5 *g* vollständig unbesetzt sind. Für die isoelektronischen Molekülionen einer Horizontalreihe gilt andererseits wieder der Verschiebungssatz: Verschiebung nach kürzeren Wellen mit abnehmender Kernladung, d. h. zunehmendem Radius des Zentralions. — Für die zu PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- homologen Ionen scheint wegen des lückenhaften experimentellen Materials eine Diskussion verfrüht.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang noch die Tatsache, daß der temperaturunabhängige Paramagnetismus der erwähnten Ionen der Übergangselemente zur Absorption in enger Beziehung steht[3]). Nach Anbringen der Diamagnetismuskorrektur ergibt sich nämlich, daß er um so größer ist, je langwelliger die Absorption einsetzt. Dies steht in bestem Einklang zur Theorie von VAN VLECK[4]).

Das zusätzliche Elektron des Manganations MnO_4^{2-} gibt zu normalem temperaturabhängigem Paramagnetismus Anlaß[5]). Analoge, durchweg stark gefärbte Ionen der benachbarten Übergangselemente sind FeO_4^{2-}, ReO_4^{2-}, RuO_4^{2-}, RuO_4^-, OsO_4^{2-}. Wahrscheinlich besetzen in

---

[1]) G. JANDER und H. WITZMANN, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933) 318. G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 147.
[2]) J. F. H. CUSTERS, Physica **4** (1937) 426. S. J. KRASSIKOW und Mitarbeiter, Physik. Ber. **19** (1938) 453. A. LANGSETH und B. QVILLER, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 79. [3]) W. TILK und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 355.
[4]) J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford 1932. [5]) K. A. JENSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 47.

ihnen die hinzukommenden Elektronen die noch verfügbaren Plätze der unvollständigen d-Schale. Es wird so verständlich, warum Cl und J derartige „ungesättigte" Ionen nicht bilden können.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das ultraviolette Absorptionsspektrum des im $KClO_4$ eingelagerten Permanganations kann in drei Bandensysteme zerlegt werden, die ähnlich wie die beiden Bandensysteme im Sichtbaren aufgebaut und zu deuten sind. Für die zugrunde liegenden fünf Elektronenterme wird ein Termschema aufgestellt.

2. Am Bandensystem II des Permanganations (rotes Spektralgebiet) wird ein bemerkenswerter Fall von Richtungsabhängigkeit festgestellt: Die dem reinen Elektronensprung entsprechende Linie erscheint nur in einer gewissen, von der Molekülsymmetrie abhängigen Schwingungsrichtung des Lichtes.

3. Das in K_2SO_4 eingelagerte Chromation weist im Violett und Ultraviolett drei Bandensysteme auf, die denen des MnO_4^- zugeordnet werden. Das in $Na_3PO_4 \cdot 12\, H_2O$ eingebaute Vanadation besitzt im Ultravioletten breite Absorptionsmaxima, denen trotz der tiefen Temperatur jegliche Bandenstruktur fehlt. Für diese drei isoelektronischen Molekülionen ergibt sich also mit abnehmender Ordnungszahl, d. h. mit zunehmendem Radius des Zentralions, eine Verschiebung des langwelligen Absorptionseinsatzes nach kürzeren Wellen.

4. Die Absorption dieser Ionen ist unter der Annahme rein polarer Bindung nicht zu verstehen, kann aber im homöopolaren Modell Übergängen innerhalb der $3d$-Schale zugeordnet werden.

5. Für die analogen Ionen der höheren Übergangselemente ergibt sich innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems eine Verschiebung nach kürzeren Wellen mit steigender Ordnungszahl, also wieder mit zunehmendem Radius des Zentralions (Ausnahme UO_4^{2-}).

6. Auch beim Manganation konnten im Ultraviolett weitere Bandensysteme festgestellt werden.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. G. Joos für sein dauerndes förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. habil. K.-H. Hellwege für zahlreiche anregende Diskussionen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

April 1939.

Ionenradien und periodisches System.

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 399.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 39.)

Es werden einfache empirische Beziehungen zwischen den Ionenradien, der Ordnungszahl N und dem Bornschen Abstoßungsexponenten n aufgestellt, mit denen sich die Ionenradien der Elemente in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen berechnen lassen.

Die Erfahrung hat ergeben, daß die Wirkungsradien der Ionen in typischen Ionenkristallen in erster Näherung konstante Größen der betreffenden Ionen sind. Die Änderung der Ionenradien infolge der Art und Anzahl der benachbarten Atome u. a. m. ist, sofern nicht ganz außergewöhnliche Polarisationseffekte hinzukommen, in der Regel nur sehr gering gegenüber der Ionengröße selbst. Man darf also die Ionen in typischen Ionengittern, wie besonders V. M. Goldschmidt und auch L. Pauling gezeigt haben, in erster Näherung vielfach als starre Kugeln betrachten.

Nachdem erstmalig durch J. A. Wasastierna[1]) (1923) unter Zuhilfenahme refraktometrischer Daten für eine Anzahl Elemente die richtigen Ionenradien berechnet worden waren, ermittelten V. M. Goldschmidt und seine Mitarbeiter[2]) (1926 bis 1927) unter Verwendung der von Wasastierna für O^{2-} und F^{1-} abgeleiteten Ionenradien aus röntgenographisch in Kristallen gemessenen Atomabständen subtraktiv die Wirkungsradien für die meisten Elemente des periodischen Systems. Kurz darauf konnte L. Pauling (1927) die Ionenradien der Elemente mit Hilfe der neuen Quantentheorie ableiten, wobei er für das Li^{1+}-Ion den aus dem experimentellen Atomabstand in Li_2O sich ergebenden Wirkungsradius von 0·60 Å als Ausgangszahl benutzte[3]).

---

[1]) J. A. Wasastierna, Soc. Sci. fenn., Comment. physic.-math. **1** (1923) 38.
[2]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I bis VIII, Oslo. Fortschr. Miner. **15** (1931) 73 bis 146. Vgl. auch O. Hassel, Kristallchemie (1934).
[3]) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 165. Z. Kristallogr. **67** (1928) 377.

Die von L. PAULING berechneten Ionenradien stimmen, wenn man von den wenigen Ausnahmen wie Li^{1+}, Mg^{2+} und einigen anderen Elementen absieht, mit den von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen Forschern gefundenen praktisch überein.

Durch Addition dieser Wirkungsradien der Ionen erhält man bei den meisten typischen Ionenverbindungen Atomabstände, die den in Kristallen röntgenographisch gefundenen nahezu entsprechen. Da die von GOLDSCHMIDT und ebenso auch von PAULING gegebenen Radienwerte sich auf Ionengitter mit Sechserkoordination vom Typus des Steinsalzgitters beziehen, muß bei Kristallen mit anderem Bautypus die hier vorhandene Koordinationszahl bei der Berechnung der Atomabstände in der von V. M. GOLDSCHMIDT gezeigten Weise berücksichtigt werden.

Später sind von anderen Forschern, z. B. von W. H. ZACHARIASEN (1931)[1]), ähnliche Ionenradien angegeben worden, die bei einer etwas abgeänderten und komplizierteren Berechnungsweise bei mancherlei Kristallen, bei denen früher merkliche Unterschiede zwischen den berechneten und gefundenen Atomabständen zu verzeichnen waren, nunmehr zu einer besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Atomabständen führten.

Trotzdem sind die von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen empirischen und die von L. PAULING theoretisch abgeleiteten Ionenradien nach wie vor für alle kristall-chemischen Überlegungen und Berechnungen Grundwerte von allergrößter Bedeutung geblieben.

Obgleich L. PAULING seine Ionenradien theoretisch abgeleitet hat, ließen sich die Ionenradien infolge der Kompliziertheit der wellenmechanischen Berechnungsweise bisher nicht in eine genügend einfache Beziehung zur Ordnungszahl der Elemente bringen. Dieser Versuch wird im folgenden durch den Verfasser vermittels empirisch gefundener Beziehungen unternommen[2]). Wegen der großen Vollständigkeit der PAULINGschen Werte seien zunächst die von ihm theoretisch berechneten Ionenradien als Ausgang unserer Betrachtungen genommen.

Bei seiner Ableitung benutzte L. PAULING mit großem Erfolg den Begriff der univalenten Ionenradien. Dies sind diejenigen Radien, welche die betreffenden Ionen haben würden, falls sie einwertig wären. Diese univalenten Ionenradien werden von L. PAULING als

[1]) W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **80** (1931) 137; zitiert bei O. HASSEL, Kristallchemie. [2]) Vgl. auch die vorläufige Mitteilung des Verfassers, Naturwiss. **27** (1939) 30.

umgekehrt proportional der effektiven Kernladung betrachtet. Die in einem konkreten Fall in Wirklichkeit anzuwendenden Radien ergeben sich durch Multiplikation des univalenten Radius r_u mit dem Faktor $z^{-2/(n-1)}$, wo z die tatsächliche Wertigkeit des betreffenden Ions darstellt (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens der Wertigkeit) und n den BORNschen Abstoßungsexponenten bedeutet. Es ist somit nach L. PAULING

$$r_z = r_u \cdot z^{-2/(n-1)}. \tag{1}$$

L. PAULING benutzte hierbei für n die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1. Von L. PAULING benutzte Werte für den BORNschen Abstoßungsexponenten.

He-Konfiguration	$n = 5$
Ne-Konfiguration	$n = 7$
A- (bzw. Cu^+)-Konfiguration	$n = 9$
Kr- (bzw. Ag^+)-Konfiguration	$n = 10$
X- (bzw. Au^+)-Konfiguration	$n = 12.$

M. UNSÖLD[1]) und ebenso auch H. BRÜCK[2]) haben später gezeigt, daß der von M. BORN früher für das Abstoßungspotential F angenommene klassische Ausdruck

$$F = b/\varrho^n, \tag{2}$$

wo b eine Konstante ist, ϱ den Atomabstand und n den Abstoßungsexponenten bedeutet, auf Grund der Wellenmechanik besser durch folgenden Ansatz zu ersetzen sei:

$$F = b'/e^{\varrho/a}. \tag{3}$$

Hier ist b' ebenfalls eine Konstante. M. BORN und J. E. MAYER[3]) haben gezeigt, daß in letzterem Ausdruck wenigstens bei sämtlichen Alkalihalogeniden (mit einziger Ausnahme des *LiJ*) offenbar auch a einen konstanten Wert (etwa $0{\cdot}345 \cdot 10^{-8}$ cm) hat.

Zahlenmäßig ergeben die Beziehungen (2) und (3) praktisch nahezu dieselben Werte. Da die Rechnung bei Benutzung von Gleichung (2) einfacher ist, soll hier die Gleichung (2), die auch der von L. PAULING abgeleiteten Beziehung (1) zugrunde liegt, im folgenden beibehalten werden. Unter dem in dieser Arbeit vielfach benutzten BORNschen Abstoßungsexponenten sei hier also stets der in den Gleichungen (2) bzw. (1) enthaltene klassische Exponent n verstanden.

---

[1]) M. UNSÖLD, Z. Physik **43** (1927) 563. [2]) H. BRÜCK, Z. Physik **51** (1928) 707. [3]) M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik **75** (1932) 1.

Tabelle 2. Theoretische Ionenradien usw.

z	−4		−3		−2		−1		0		+1	
							H 1	*Δ*	*He* 2	*Δ*	*Li* 3	*Δ*
r_z							2·08		—		0·60	
r_u							2·08		0·93		0·60	
$1/r_u$							0·481	0·594	1·075	0·592	1·667	0·586
	C 6	*Δ*	*N* 7	*Δ*	*O* 8	*Δ*	*F* 9	*Δ*	*Ne* 10	*Δ*	*Na* 11	*Δ*
r_z	2·6		1·71		1·40		1·36		—		0·95	
r_u	4·14		2·47		1·76		1·36		1·12		0·95	
$1/r_u$	0·241	0·164	0·405	0·163	0·568	0·167	0·735	0·158	0·893	0·159	1·052	0·170
	Si 14	*Δ*	*P* 15	*Δ*	*S* 16	*Δ*	*Cl* 17	*Δ*	*A* 18	*Δ*	*K* 19	*Δ*
r_z	2·71		2·12		1·84		1·81		—		1·33	
r_u	3·84		2·79		2·19		1·81		1·54		1·33	
$1/r_u$	0·260	0·099	0·359	0·098	0·457	0·095	0·552	0·098	0·650	0·102	0·752	0·095
											Cu 29	*Δ*
r_z											0·96	
r_u											0·96	
$1/r_u$											1·041	0·098
	Ge 32	*Δ*	*As* 33	*Δ*	*Se* 34	*Δ*	*Br* 35	*Δ*	*Kr* 36	*Δ*	*Rb* 37	*Δ*
r_z	2·72		2·22		1·98		1·95		—		1·48	
r_u	3·71		2·85		2·32		1·95		1·69		1·48	
$1/r_u$	0·270	0·082	0·351	0·080	0·431	0·071	0·502	0·090	0·592	0·083	0·675	0·076
											Ag 47	*Δ*
r_z											1·26	
r_u											1·26	
$1/r_u$											0·794	0·084
	Sn 50	*Δ*	*Sb* 51	*Δ*	*Te* 52	*Δ*	*J* 53	*Δ*	*X* 54	*Δ*	*Cs* 55	*Δ*
r_z	2·94		2·45		2·21		2·16		—		1·69	
r_u	3·70		2·95		2·50		2·16		1·90		1·69	
$1/r_u$	0·270	0·069	0·339	0·061	0·400	0·063	0·463	0·064	0·527	0·065	0·592	0·065
											Au 79	*Δ*
r_z											1·37	
r_u											1·37	
$1/r_u$											0·730	0·07[illegible]

In Tabelle 2 sind die von L. PAULING theoretisch berechneten Ionenradien und darunter die dazugehörigen univalenten Radien angegeben. In der dritten Zeile finden wir bei jedem Element den reziproken univalenten Ionenradius. Man erkennt, daß die aus den PAULINGschen Werten sich ergebenden reziproken univalenten Ionenradien innerhalb jeder Horizontalreihe

Ion[...]dien usw. nach L. PAULING.

$\varDelta$	+ 3	$\varDelta$	+ 4	$\varDelta$	+ 5	$\varDelta$	+ 6	$\varDelta$	+ 7	$\varDelta$ Mittel
$\varDelta$	*B* 5	$\varDelta$	*C* 6	$\varDelta$	*N* 7	$\varDelta$	*O* 8	$\varDelta$	*F* 9	
	0·20		0·15		0·11		0·09		0·07	
	0·35		0·29		0·25		0·22		0·19	
0·586	2·858	0·592	3·450	0·550	4·00	0·55	4·55	0·71	5·26	0·60 ± 0·03
$\varDelta$	*Al* 13	$\varDelta$	*Si* 14	$\varDelta$	*P* 15	$\varDelta$	*S* 16	$\varDelta$	*Cl* 17	
	0·50		0·41		0·34		0·29		0·26	
	0·72		0·65		0·59		0·53		0·49	
0·170	1·390	0·149	1·539	0·156	1·695	0·193	1·888	0·153	2·041	0·164 ± 0·008
$\varDelta$	*Sc* 21	$\varDelta$	*Ti* 22	$\varDelta$	*V* 23	$\varDelta$	*Cr* 24	$\varDelta$	*Mn* 25	
	0·81		0·68		0·59		0·52		0·46	
	1·06		0·96		0·88		0·81		0·75	
0·095	0·943	0·099	1·042	0·095	1·137	0·097	1·234	0·100	1·334	0·098 ± 0·002
$\varDelta$	*Ga* 31	$\varDelta$	*Ge* 32	$\varDelta$	*As* 33	$\varDelta$	*Se* 34	$\varDelta$	*Br* 35	
	0·62		0·53		0·47		0·42		0·39	
	0·81		0·76		0·71		0·66		0·62	
0·098	1·234	0·083	1·317	0·092	1·409	0·105	1·514	0·099	1·613	0·095 ± 0·005
$\varDelta$	*Y* 39	$\varDelta$	*Zr* 40	$\varDelta$	*Nb* 41	$\varDelta$	*Mo* 42			
	0·93		0·80		0·70		0·62			
	1·20		1·09		1·00		0·93			
0·076	0·834	0·084	0·918	0·082	1·00	0·075	1·075			0·081 ± 0·004
$\varDelta$	*In* 49	$\varDelta$	*Sn* 50	$\varDelta$	*Sb* 51	$\varDelta$	*Te* 52	$\varDelta$	*J* 53	
	0·81		0·71		0·62		0·56		0·50	
	1·04		0·96		0·89		0·82		0·77	
0·084	0·961	0·080	1·041	0·083	1·124	0·096	1·220	0·079	1·299	0·084 ± 0·005
$\varDelta$	*La* 57	$\varDelta$	*Ce* 58							
	1·15		1·01							
	1·39		1·27							
0·065	0·719	0·068	0·787							0·064 ± 0·002
$\varDelta$	*Tl* 81	$\varDelta$	*Pb* 82	$\varDelta$	*Bi* 83					
	0·95		0·84		0·74					
	1·15		1·06		0·98					
0·070	0·87	0·074	0·944	0·076	1·020					0·072 ± 0·002

des periodischen Systems zwischen benachbarten Elementen praktisch die gleiche Differenz $\varDelta$ ergeben. Hieraus folgt, daß der Wert von $1/r_u$ innerhalb einer Horizontalreihe des periodischen Systems praktisch proportional der Ordnungszahl N ansteigt. Diese Steigung ist jedoch bei den verschiedenen Horizontalreihen nicht die gleiche (vgl. auch Fig. 1).

Aus dieser Feststellung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'}}{N - N'} = k. \quad (4)$$

k ist für jede Edelgaskonfiguration (bzw. Horizontalreihe) eine Konstante und entspricht zahlenmäßig dem jeweiligen Mittelwert von Δ in Tabelle 2. Umgeformt ergibt (4):

$$\boxed{\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - kN = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'} - kN'}. \quad (5)$$

Trägt man die aus Tabelle 2 sich ergebenden Mittelwerte von $1/k$ der verschiedenen Horizontalreihen in Abhängigkeit von den von L. Pauling benutzten Zahlenwerten des Bornschen Abstoßungsexponenten n (siehe Tabelle 1) graphisch auf, so kann man durch die Punkte bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit der eingesetzten Zahlenwerte zwanglos eine Gerade legen. Aus dieser ergibt sich folgende einfache empirische Beziehung zwischen k und n:

$$1/k = 2\,(n - 4). \quad (6)$$

Setzt man (6) in die Gleichung (5) ein, so erhält man die wichtige Beziehung:

$$\boxed{\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \frac{N}{2\,(n-4)} = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'} - \frac{N'}{2\,(n-4)}}. \quad (7)$$

Diese Gleichung (7) gibt uns in einfacher Form die Beziehungen zwischen den univalenten Ionenradien r_u zweier Elemente von der Ordnungszahl N und N' einer Edelgaskonfiguration (bzw. einer Horizontalreihe des periodischen Systems) und dem jeweils zugehörigen Wert des Bornschen Abstoßungsexponenten n. Ist der Ionenradius eines einzigen Elements einer Horizontalreihe des periodischen Systems gegeben, so sind nach Gleichung (7) und (1) auch die Ionenradien aller übrigen Elemente derselben Horizontalreihe bekannt.

Die Gleichung (7) gilt, wie weiter unten gezeigt wird, für sämtliche Elemente mit der Wertigkeit, die ihrem Platz im periodischen System entspricht. Ausgenommen sind hierbei nur die zweiten und dritten Elemente der Triaden (Wertigkeit $z = 8$) und die zwischen Ce^{4+} und Cp^{3+} befindlichen seltenen Erdelemente.

Für die Edelgase selbst lassen sich infolge ihrer Wertigkeit 0 mit dem Paulingschen Ansatz (1) aus den univalenten Ionenradien die der Atome nicht berechnen. Daher sind in Tabelle 2 (und ebenso

auch in Tabelle 4) für die neutralen Edelgasatome keine berechneten Radien eingetragen.

Die reziproken Werte der PAULINGschen univalenten Ionenradien der *He*-Reihe, also von H^{1-} bis F^{7+}, ergeben in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N eine Gerade, die nahezu durch den Nullpunkt geht. Legt man die Gerade, wie es in Fig. 1 geschehen ist, genau durch den Nullpunkt, so folgt für die *He*-Reihe aus Gleichung (7):

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N}{2(n-4)}. \tag{8}$$

Der am besten bekannte Ionenradius der *He*-Reihe ist wohl der von Be^{2+}. L. PAULING berechnete ihn zu 0·31 Å, während V. M. GOLDSCHMIDT den empirischen Wert 0·34 Å angibt[1]). Erteilt man dem Ionenradius von Be^{2+} den Wert 0·315 Å, so erhält man nach Gleichung (8) für den BORNschen Abstoßungsexponenten der *He*-Reihe den Wert $n = 4·9$ an Stelle des von L. PAULING benutzten Wertes $n = 5$.

Mit $n = 4·9$ und den Gleichungen (8) und (1) lassen sich die Ionenradien der *He*-Reihe, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, in bester Übereinstimmung mit den von L. PAULING theoretisch abgeleiteten Radien berechnen. Nur der Radius von H^{1-} wird hierbei merklich kleiner als bei PAULING erhalten (1·80 statt 2·08 Å); jedoch ist zu beachten, daß E. ZINTL und A. HARDER aus den Alkalihydriden röntgenographisch den Radius von H^{1-} zu 1·54 Å ermittelten[2]).

Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, gehen die Geraden der reziproken univalenten Ionenradien der übrigen Horizontalreihen des periodischen Systems nicht durch den Nullpunkt. Für diese Reihen ist also die Gleichung (8) nicht erfüllt.

Betrachten wir zunächst nur die Reihen der edelgasähnlichen Ionen von *Ne* bis *X*, so erkennen wir aus Tabelle 2, daß die reziproken univalenten Ionenradien der ersten Elemente dieser Reihen, also von C^{4-}, Si^{4-}, Ge^{4-} und Sn^{4-}, nach PAULINGs Berechnung sehr ähnlich sind. Die Radienangaben für diese vierwertig-negativen Ionen dürften höchstwahrscheinlich besonders unsicher sein. Findet doch V. M. GOLDSCHMIDT für Si^{4-} und Sn^{4-} röntgenographisch subtraktiv bedeutend niedrigere Ionenradien: 1·98 statt 2·71 Å bzw. 2·15 statt 2·94 Å). Dieser große Unterschied zwischen den von

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. **15** (1931) 988. [2]) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 265.

PAULING theoretisch berechneten und den von GOLDSCHMIDT empirisch gefundenen Ionenradien dürfte allerdings größtenteils durch starke Polarisationseffekte in den Kristallgittern mit diesen vierwertigen Anionen, die kaum noch ionogener Art sind, zurückzuführen sein.

Da die wahren Ionenradien der vierwertig-negativen Ionen in Kristallen mithin kaum jemals zur Geltung kommen, sollen hier die univalenten Radien sämtlicher vierwertig-negativen Ionen, die bereits nach L. PAULING sehr ähnlich sind, als vollkommen gleich angesehen werden, wobei der wohl am besten gesicherte Wert des PAULINGschen univalenten Radius von Si^{4-} $r_u = 3{\cdot}84$ Å bzw. $1/r_u = 0{\cdot}260$ gewählt wird. Setzt man diesen Wert als Konstante in Gleichung (7) ein, so erhält man für die Radien der edelgasähnlichen Ionen (mit Ausnahme der bereits oben behandelten *He*-Reihe) die Beziehung:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \frac{N}{2(n-4)} = 0{\cdot}260 - \frac{N_{4-}}{2(n-4)},$$

oder umgeformt:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_{4-}}{2(n-4)} + 0{\cdot}260. \qquad (9)$$

Benutzt man bei den verschiedenen Edelgaskonfigurationen die in Tabelle 3 angegebenen Zahlenwerte für den BORNschen Abstoßungsexponenten, die sich nur unbedeutend von den von L. PAULING benutzten n-Werten unterscheiden (vgl. Tabelle 1), so erhält man nach Gleichung (9) bzw. (8) und (1) für sämtliche edelgasähnlichen Ionen Radienwerte, die mit den von L. PAULING theoretisch abgeleiteten oder von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen empirisch gefundenen gut übereinstimmen (Tabelle 4).

Tabelle 3. Zahlenwerte für die BORNschen Abstoßungsexponenten der verschiedenen Edelgaskonfigurationen.

Konfiguration	n
He-Konfiguration	$n = 4{\cdot}9$
Ne-Konfiguration	$n = 7{\cdot}1$
A- (bzw. Cu^+)-Konfiguration	$n = 9{\cdot}0$
Kr- (bzw. Ag^+)-Konfiguration	$n = 10{\cdot}1$
X- (bzw. Au^+)-Konfiguration	$n = 11{\cdot}6$
Em-Konfiguration	$n = 12{\cdot}8$.

In Tabelle 4 ist bei den einzelnen Ionenarten in der ersten und zweiten Zeile der vom Verfasser berechnete reziproke univalente Radius $1/r_u$ bzw. der Radius r_z selbst angegeben. Darunter sind die theoretischen Radien nach L. PAULING sowie die größtenteils von V. M. GOLDSCHMIDT ermittelten empirischen Radien angeführt.

Bei der Emanationreihe wurde der von V. M. GOLDSCHMIDT[1]) angegebene Radius von Th^{4+} und der von G. E. R. SCHULZE[2]) ermittelte Radius von Ra^{2+} zur Berechnung des Abstoßungsexponenten dieser Reihe benutzt. Mit dem so erhaltenen Mittelwert für n (12·8) wurden dann nach Gleichung (9) und (1) die Ionenradien sämtlicher Elemente der Emanationsreihe berechnet.

L. PAULING benutzte bei den edelgasunähnlichen Ionen zur Berechnung der Radien die Werte der Abstoßungsexponenten der jeweils vorausgeganenen Edelgasreihe. Hierdurch ergeben sich, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, bei der PAULINGschen Berechnungsweise bei den edelgasunähnlichen Ionen nahezu dieselben $1/r_u$-Differenzen der benachbarten Elemente wie bei den vorausgegangenen edelgasähnlichen Elementen. Die Steigung der $(1/r_u, N)$-Kurve ist daher in beiden Reihen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung von Ionenradien praktisch die gleiche. Die $(1/r_u, N)$-Gerade der edelgasunähnlichen Ionen ist jedoch gegenüber der $(1/r_u, N)$-Geraden der zugehörigen edelgasähnlichen Ionen nach niedrigeren $1/r_u$-Werten parallel verschoben (vgl. Fig. 1). Bei der langperiodischen Darstellung des periodischen Systems schließen sich die edelgasunähnlichen Elemente innerhalb einer Horizontalreihe an die Elemente der Triaden an. Sie bilden daher gewissermaßen eine Fortsetzung der vorausgegangenen „Edelgasreihe". Während die Elemente der Triaden hier positiv achtwertig sind, sind die nachfolgenden Elemente Cu, Ag und Au einwertig. Ihr univalenter Ionenradius muß also wesentlich größer bzw. ihr $1/r_u$-Wert wesentlich kleiner sein als die entsprechenden Werte der vorausgegangenen Ionen Ni^{8+}, Pd^{8+} bzw. Pt^{8+}.

Die Ionen der Elemente Cp^{3+} bis Os^{8+} haben hinsichtlich ihrer äußersten Elektronenhülle Edelgaskonfiguration; die Steigung ihrer $(1/r_u, N)$-Geraden muß daher die gleiche sein wie bei den Ionen der Elemente Sn^{4-} bis Ce^{4+}. Der für die Ionen Cp^{3+} bis Os^{8+} gültige n-Wert muß daher ebenfalls 11·6 sein, wie bei der X-Reihe bis Ce^{4+}. Die bei Hf^{4+}-Verbindungen gefundenen Atomabstände sind nach neueren Untersuchungen verschiedener Forscher um einen sehr geringen Betrag kleiner als bei den entsprechenden Zr^{4+}-Verbindungen. Der Ionenradius von Hf^{4+} muß daher etwas kleiner sein als der von Zr^{4+}. Die hier berechneten Ionenradien der Kr-Reihe

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. **15** (1931) 73 bis 146. [2]) G. E. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 430 bis 432.

Tabelle 4. Ionenradien der Elemente. ($1/r_u$ reziproker univalenter Ione[illegible] nach [illegible] P. = L. PAULING, theoreti[illegible] = V. M. G[illegible]

Z	− 4	− 3	− 2	− 1	0	+ 1	+ 2	+ 3
				H 1	*He* 2	*Li* 3	*Be* 4	*B* 5
$1/r_u$				*0·555*	*1·111*	*1·666*	*2·222*	*2·780*
r_z K.				*1·80*	—	*0·600*	*0·315*	*0·20*
r_z P.				2·08	—	0·60	0·31	0·20
r_z G.				1·54 [1]	1·22	0·78	0·34	—
	C 6	*N* 7	*O* 8	*F* 9	*Ne* 10	*Na* 11	*Mg* 12	*Al* 13
$1/r_u$	*0·260*	*0·421*	*0·582*	*0·744*	*0·905*	*1·066*	*1·229*	*1·390*
r_z K.	*2·44*	*1·66*	*1·37*	*1·34*	—	*0·94*	*0·65*	*0·50*
r_z P.	2·60	1·71	1·40	1·36	—	0·95	0·65	0·50
r_z G.	—	—	1·32	1·33	1·60 [2]	0·98	0·78	0·57
	Si 14	*P* 15	*S* 16	*Cl* 17	*A* 18	*K* 19	*Ca* 20	*Sc* 21
$1/r_u$	*0·260*	*0·360*	*0·460*	*0·560*	*0·660*	*0·760*	*0·860*	*0·960*
r_z K.	*2·71*	*2·110*	*1·83*	*1·79*	—	*1·32*	*0·98*	*0·79*
r_z P.	2·71	2·12	1·84	1·81	—	1·33	0·98	0·81
r_z G.	1·98	—	1·74	1·81	1·92 [3]	1·33	1·06	0·83
						Cu 29	*Zn* 30	*Ga* 31
$1/r_u$						*1·045*	*1·145*	*1·245*
r_z K.						*0·96*	*0·73*	*0·61*
r_z P.						0·96	0·74	0·62
r_z G.						—	0·83	0·62
	Ge 32	*As* 33	*Se* 34	*Br* 35	*Kr* 36	*Rb* 37	*Sr* 38	*Y* 39
$1/r_u$	*0·260*	*0·342*	*0·424*	*0·506*	*0·588*	*0·670*	*0·752*	*0·833*
r_z K.	*2·83*	*2·29*	*2·02*	*1·98*	—	*1·49*	*1·14*	*0·94*
r_z P.	2·72	2·22	1·98	1·95	—	1·48	1·13	0·93
r_z G.	—	—	1·91	1·96	2·04 [4]	1·49	1·27	1·06
						Ag 47	*Cd* 48	*In* 49
$1/r_u$						*0·775*	*0·855*	*0·938*
r_z K.						*1·29*	*1·00*	*0·84*
r_z P.						1·26	0·97	0·81
r_z G.						1·13	1·03	0·92
	Sn 50	*Sb* 51	*Te* 52	*J* 53	*X* 54	*Cs* 55	*Ba* 56	*La* 57
$1/r_u$	*0·260*	*0·326*	*0·392*	*0·457*	*0·523*	*0·589*	*0·655*	*0·720*
r_z K.	*2·96*	*2·49*	*2·24*	*2·19*	—	*1·70*	*1·34*	*1·13*
r_z P.	2·94	2·45	2·21	2·16	—	1·69	1·35	1·15
r_z G.	2·15	—	2·11	2·20	2·18 [5]	1·65	1·43	1·22

[1]) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 265. [2]) J. DE SMEDT, W. H. KEESOM und H. H. MOOY, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 255. [3]) F. SIMON und v. SIMSON, Z. Physik **25** (1924) 160. [4]) G. NATTA und A. G. NASINI, Nature **125** (1930) 889. [5]) G. NATTA und A. G. NASINI, Nature **125** (1930) 457.

Ione[illegible]ius nach KORDES; r_z-Radius des Ions der Wertigkeit z; K. = KORDES, berechnet; [illegible]retisch[illegible] = V. M. GOLDSCHMIDT, empirisch.)

+[illegible]5	+ 6	+ 7	+ 8			n	$\left(\frac{1}{r_n}\right)_N =$
C [illegible]7 *3·3[illegible]0* *0·1[illegible]* 0·1[illegible] —	*O* 8 *4·445* *0·09* 0·09 —	*F* 9 *5·000* *0·07* 0·07 —				4·9	$\frac{N}{2\,(4·9 - 4)}$
Si [illegible]5 *1·5[illegible]1* *0·4[illegible]* 0·4[illegible] 0·3[illegible]	*S* 16 *1·871* *0·30* 0·29 0·34	*Cl* 17 *2·037* *0·26* 0·26 —				7·1	$\frac{N - 6}{2\,(7·1 - 4)} + 0·26$
Ti [illegible]23 *1·0[illegible]60* *0·6[illegible]* 0·6[illegible] 0·6[illegible]	*Cr* 24 *1·260* *0·51* 0·52 0·3 — 0·4	*Mn* 25 *1·360* *0·45* 0·46 —	*Fe* 26 *1·460* *0·41* — —	*Co* 27 — — — —	*Ni* 28 — — — —	9·0	$\frac{N - 14}{2\,(9·0 - 4)} + 0·26$
Ge [illegible]33 *1·3[illegible]45* *0·5[illegible]* 0·5[illegible] 0·4[illegible]	*Se* 34 *1·545* *0·41* 0·42 0·3 — 0·4	*Br* 35 *1·645* *0·37* 0·39 —				9·0	$\frac{N - 14}{2\,(9·0 - 4)} + 0·26 - 0·715$
Zr [illegible]41 *0·9[illegible]98* *0·8[illegible]0* 0·8[illegible]0 0·87[illegible]9	*Mo* 42 *1·080* *0·62* 0·62 —	*Ma* 43 *1·162* *0·56* — —	*Ru* 44 *1·243* *0·51* — —	*Rh* 45 — — — —	*Pd* 46 — — — —	10·1	$\frac{N - 32}{2\,(10·1 - 4)} + 0·26$
Sn [illegible]51 *1·0[illegible]03* *0·7[illegible]4* 0·7[illegible]2 0·74[illegible]	*Te* 52 *1·185* *0·57* 0·56 —	*J* 53 *1·266* *0·51* 0·50 —				10·1	$\frac{N - 32}{2\,(10·1 - 4)} + 0·26 - 0·715$
Ce [illegible] *0·7[illegible]* *0·9[illegible]* 1·0[illegible] 1·0[illegible]						11·6	$\frac{N - 50}{2\,(11·6 - 4)} + 0·26$

ergeben für Zr^{4+} $r_z = 0·805$, während L. PAULING 0·80 und V. M. GOLDSCHMIDT 0·87 Å angeben. Der Wert von PAULING dürfte jedoch nach den neueren röntgenographischen Literaturangaben über verschiedene *Zr*-Verbindungen offenbar besser passen. Der Radius von Hf^{4+} muß demnach etwas kleiner als 0·80 Å sein. Damit ist die Lage

Z	−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3
								Cp 71
$1/r_u$								*0·926*
r_z K.								*0·88*
r_z P.								—
r_z G.								0·99
						Au 79	*Hg* 80	*Tl* 81
$1/r_u$						*0·739*	*0·804*	*0·870*
r_z K.						*1·35*	*1·09*	*0·93*
r_z P.						1·37	1·10	0·95
r_z G.						—	1·12	1·05
	Pb 82	*Bi* 83	*Po* 84	85	*Em* 86	87	*Ra* 88	*Ac* 89
$1/r_u$	*0·260*	*0·317*	*0·374*	*0·430*	*0·487*	*0·544*	*0·601*	*0·658*
r_z K.	*3·04*	*2·62*	*2·38*	*2·32*	—	*1·84*	*1·48*	*1·26*
r_z P.	—	—	—	—	—	—	—	—
r_z G.	2·15	—	—	—	—	—	1·52 [2])	—

und Neigung der $(1/r_u, N)$-Geraden der Elemente von Cp^{3+} bis Os^{8+} bereits mit großer Näherung festgelegt.

Eine nähere Betrachtung der aus den Paulingschen Werten erhaltenen $(1/r_u, N)$-Geraden der edelgasunähnlichen Ionen, also der Reihen von Cu^+, Ag^+ und Au^+, ergab folgende Feststellung. Die $(1/r_u, N)$-Geraden der edelgasunähnlichen Ionen sind alle praktisch um den gleichen $1/r_u$-Betrag von etwa 0·72 gegenüber den Geraden der zugehörigen edelgasähnlichen Ionen parallel verschoben. Um den gleichen Betrag ist aber auch die Gerade der Elemente Cp^{3+} bis Os^{8+} gegenüber der Geraden von Sn^{4-} bis Ce^{4+} parallel versetzt. Wären nicht die seltenen Erden von *Ce* bis *Cp* eingeschoben, so müßte im periodischen System das Hf^{4+} $(N = 71)$ gleich nach dem La^{3+} $(N = 57)$ folgen. Statt dessen sind noch $71 - 57 = 14$ Elemente zwischen *La* und *Hf* eingeschoben, so daß die $(1/r_u, N)$-Gerade um einen diesen 14 Elementen bzw. diesen 14 Stellen im periodischen System entsprechenden Betrag parallel versetzt ist. Die an Hand der Paulingschen Werte der *X*-Reihe gefundene Parallelverschiebung für diese 14 bei der Berechnung zu berücksichtigenden „Leerstellen"

[1]) G. R. Levi und G. Peyronel, Z. Kristallogr. **92** (1935) 190. [2]) G. E. R. Schulze, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 430. [3]) Nach L. Pauling, empirisch; zitiert bei V. M. Goldschmidt, Fortschr. Miner. **15** (1931) 988.

…rtsetzung).

+6	+7	+8			n	$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N =$
W 74	*Re* 75	*Os* 76	*Ir* 77	*Pt* 78		
1·114	*1·189*	*1·256*	—	—	11·6	$\frac{N-50}{2(11{\cdot}6-4)} + 0{\cdot}26 - 0{\cdot}715$
0·64	*0·58*	*0·54*	—	—		
—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—		
Po 84	85					
1·068	*1·132*				11·6	$\frac{N-50}{2(11{\cdot}6-4)} + 0{\cdot}26 - 2\cdot 0{\cdot}715$
0·67	*0·61*					
—	—					
—	—					
U 92						
0·828					12·8	$\frac{N-82}{2(12{\cdot}8-4)} + 0{\cdot}26$
0·89						
—						
—						

des periodischen Systems beträgt etwa 0·72. Beim Übergang von der $(1/r_u, N)$-Geraden der edelgasähnlichen zu der entsprechenden Geraden der edelgasunähnlichen Ionen beträgt die Parallelverschiebung der Geraden, wie bereits erwähnt, ebenfalls etwa 0·72. Die Differenz der Ordnungszahlen von $Cu^+ - K^+$, $Ag^+ - Rb^+$ und entsprechend $Pb^{4+} - Hf^{4+}$ beträgt 10. Die Zahl der beim Übergang von K^+ zu Cu^+ usw. zu berücksichtigenden „Leerstellen" sind (vgl. Tabelle 4), wie bei den seltenen Erden 14. Diese kommen z. B. zwischen *K* und *Cu* wie folgt zustande: *Ca* bis *Ni* sind neun Stellen und dazu noch die in Tabelle 4 links von Cu^+ unbesetzten fünf Plätze der Ionen der Wertigkeit 0 bis −4. Der Quotient 10/14 ist gleich 0·715. Rechnerisch verhält sich hier also die Reihe Cp^{3+} bis Os^{8+} analog wie eine Reihe von edelgasunähnlichen Ionen. Die Differenz der Ordnungszahlen von La^{3+} bis zum nächsten dreiwertigen edelgasunähnlichen Ion müßte eigentlich 10 sein. An dieser Stelle des periodischen Systems befindet sich aber statt dessen das Cp^{3+}. Die zwischen *La* und *Cp* zu berücksichtigenden „Leerstellen" im periodischen System sind wie bei den edelgasunähnlichen Ionen 14. Daher ergibt sich auch hier die gleiche Parallelverschiebung um 0·715 (=10/14). In Fig. 1 ist diese Parallelverschiebung der Geraden sowohl bei den edelgasunähnlichen Ionen als auch bei den Jonen Cp^{3+} bis Os^{8+} deutlich zu erkennen.

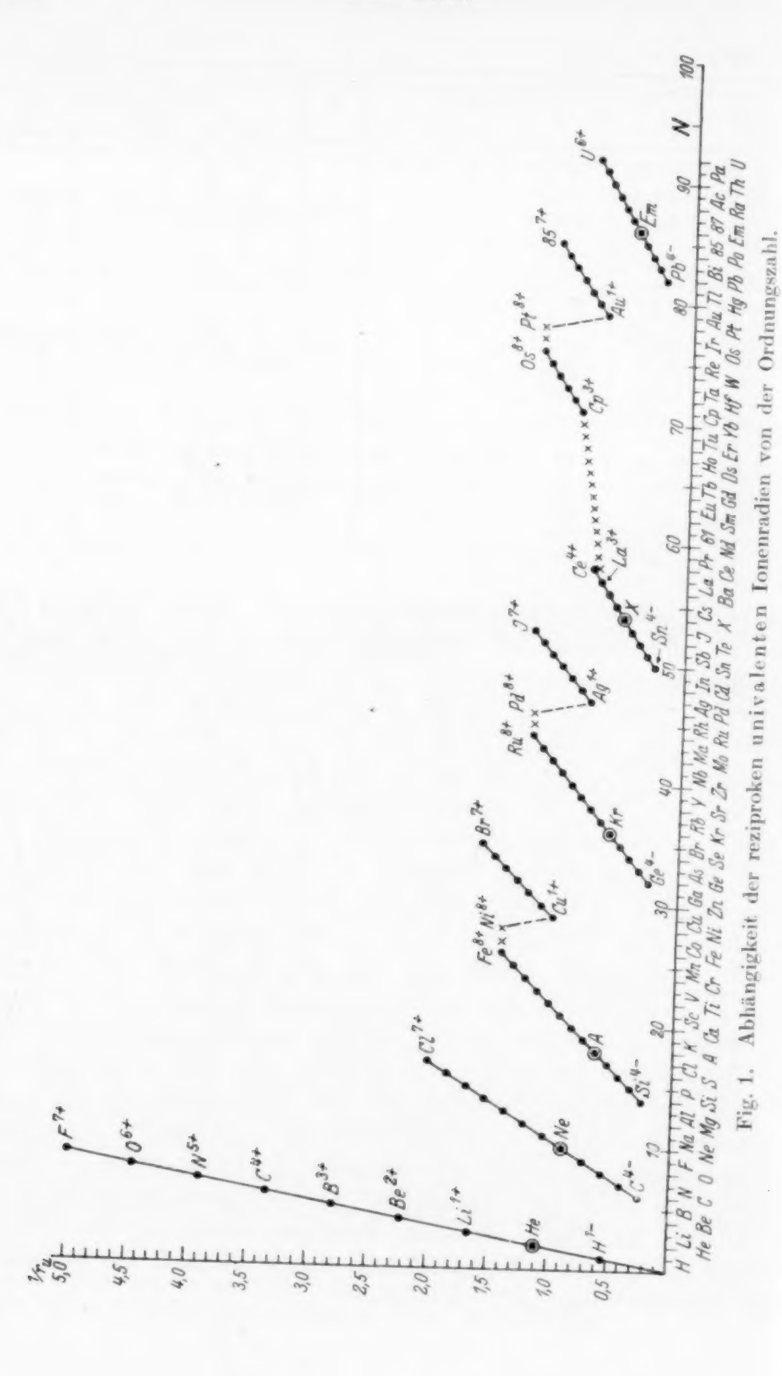


Fig. 1. Abhängigkeit der reziproken univalenten Ionenradien von der Ordnungszahl.

Die Berechnung der Ionenradien von Cu^+ bis Br^{7+}, Ag^+ bis J^{7+} und von Cp^{3+} bis Os^{8+} muß daher nach folgender Gleichung vorgenommen werden:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_{4-}}{2(n-4)} + 0{\cdot}260 - 0{\cdot}715 = \frac{N - N_{4-}}{2(n-4)} - 0{\cdot}455. \qquad (10)$$

Bei den Ionen von Au^+ bis No 85 ist zu beachten, daß ihre $(1/r_u, N)$-Gerade infolge der eingeschobenen Lanthaniden zweimal um den Betrag 0·715 verschoben ist. Die Berechnung dieser Ionenradien muß daher nach der Gleichung

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_{4-}}{2(n-4)} + 0{\cdot}260 - 2\cdot 0{\cdot}715 = \frac{N - N_{4-}}{2(n-4)} - 1{\cdot}17 \qquad (11)$$

erfolgen.

Die in die Gleichung (10) einzusetzenden N_{4-}-Werte sind nach obigem folgende: für die Cu^+-Reihe $N_{Si} = 14$, für die Ag^+-Reihe $N_{Ge} = 32$, für die Cp^{3+}-Reihe $N_{Sn} = 50$. Für die Au^+-Reihe ist in Gleichung (11) als N_{4-}-Wert obiger Ableitung gemäß ebenfalls der N-Wert von Sn (50) einzusetzen. Die mit Gleichung (10) bzw. (11) und Gleichung (1) unter Verwendung der zugehörigen Konstanten berechneten Radien der edelgasunähnlichen Ionen sowie der Ionen von Cp^{3+} bis Os^{8+} sind in Tabelle 4 ebenfalls angegeben. Soweit theoretische oder empirische Vergleichswerte vorhanden sind, ist die Übereinstimmung bei den allermeisten Ionen gut. Die recht erhebliche Differenz bei Cp^{3+} (vom Verfasser berechnet 0·88, von V. M. Goldschmidt gefunden 0·99 Å) ist ähnlich der Differenz zwischen dem von Pauling berechneten und dem von Goldschmidt gefundenen Ionenradius von La^{3+} (nach Pauling 1·15, nach Goldschmidt 1·22, hier berechnet 1·13 Å). Dagegen ergibt sich mit den hier abgeleiteten Konstanten für Hf^{4+} ein Radius von 0·78 Å ($Zr^{4+} = 0{\cdot}80$), der zu dem empirischen Wert von angenähert 0·76 Å[1]) sehr gut paßt.

Somit wären vom Verfasser sämtliche Radien der Ionen, deren Wertigkeit ihrem Platz im periodischen System entspricht (mit Ausnahme der zweiten und dritten Elemente der Triaden und der Lanthaniden zwischen Ce und Cp) in einfacher Weise berechnet worden. In Fig. 1 sind die vom Verfasser berechneten reziproken univalenten Ionenradien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente dargestellt. Diese Figur illustriert in anschaulicher Weise die hier empirisch gefundenen einfachen Gesetzmäßigkeiten.

---

[1]) G. R. Levi und G. Peyronel, Z. Kristallogr. **92** (1935) 190 bis 209.

Ein Vergleich der in Tabelle 4 enthaltenen vom Verfasser berechneten Ionenwerte mit den von anderen Forschern ermittelten Ionenradien dürfte davon überzeugen, daß den hier wiedergegebenen empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch ein physikalischer Sinn zukommt.

In der letzten Spalte der Tabelle 4 ist die für jede Horizontalreihe zur Berechnung der Ionenradien erforderliche Gleichung mit den eingesetzten Konstanten zum praktischen Gebrauch nochmals angegeben. In der vorletzten Spalte findet man den zugehörigen Wert des Bornschen Abstoßungsexponenten n.

Zusammenfassung.

Es werden einfache empirische Beziehungen zur Berechnung der Ionenradien der Elemente aufgestellt. In diesen Gleichungen ist enthalten die Ordnungszahl N, der Bornsche Abstoßungsexponent n und ferner, mit Ausnahme der He-Reihe, der univalente Radius der vierwertig-negativen Ionen. Hierbei werden die betreffenden univalenten Radien von C^{4-}, Si^{4-}, Ge^{4-}, Sn^{4-} und Pb^{4-} alle als gleich groß angenommen ($r_u = 3{\cdot}84$ Å). Bei den edelgasunähnlichen Ionen und bei den Ionen von Cp^{3+} bis Os^{8+} kommt außerdem noch eine allgemeine Konstante hinzu, deren Wert ebenfalls in einfacher Weise mit Hilfe des periodischen Systems gedeutet werden kann.

Die Übereinstimmung der in dieser Weise berechneten Ionenradien mit den von L. Pauling theoretisch abgeleiteten oder von anderen Forschern, besonders von V. M. Golschmidt, empirisch gefundenen Ionenradien ist gut.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.